Dossiê de Pesquisa

Fontes Renováveis de Energia

Thulio Cícero Guimarães Pereira
(Organizador)

DOSSIÊ DE PESQUISA:

FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA

Edição Digital

Curitiba - PR

2012

Catalogação na fonte por Rosely Mayumi Kashima – CRB 09/1475

D724

Dossiê de pesquisa: fontes renováveis de energia. Edição digital / Organização de Thulio Cícero Guimarães Pereira -- Curitiba: COPEL, 2012.
258 p.

ISBN 978-85-63914-02-6

1. Energia. 2. Geração distribuída. 3. Energia de biomassa. 4. Biodiesel. 5. Fonte renovável de energia. I. Pereira, Thulio Cícero Guimarães (Org.). II. Título.

CDD 333.79

Esta publicação é parte das atividades do projeto Políticas Públicas, Planejamento e Desenvolvimento de Fontes Renováveis de Energia no Paraná (PPEnergia), desenvolvidas no âmbito do Núcleo de Pesquisa em Energia: Políticas Públicas, Finanças e Tecnologia (NPEnergia) sob a supervisão da Coordenação de Energias Renováveis (CER), da Diretoria de Novas Energias (DNE) da Companhia Paranaense de Energia - Copel; conforme previsto no Convênio de Cooperação Técnica e Científica nº 001/2011, celebrado entre a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e a COPEL Geração e Transmissão S.A.

ERCKER, Lazarus.

Beschreibung allerfurnemisten mineralischen Ertzt unnd Bergkwercks arten.

Frankfurt, 1580.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS

RELAÇÃO DE GRÁFICOS

RELAÇÃO DE TABELAS

1

INTRODUÇÃO

Neste início do século XXI, ao que tudo indica, o tema "fontes renováveis de energia" entrou definitivamente na agenda internacional das políticas públicas, por conta dos estudos prospectivos de cenários futuros para a oferta e demanda de energia. Utilizando como base o chamado tripé estratégico do planejamento energético – segurança energética, desenvolvimento econômico e proteção ambiental (*energy security, economic development and environment protection*) –, os estudos promovidos pela Agência Internacional de Energia - AIE, órgão subordinado à Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico – OCDE, passaram a enfatizar a necessidade dos países de promoverem políticas públicas voltadas para o desenvolvimento de estratégias alternativas para os cenários de crescente dependência de importação de petróleo e gás natural, muito concentrada em poucos países fornecedores.

Esses estudos prospectivos também apontam para a elevação do custo da energia a partir da pressão sobre a demanda, em função do crescimento econômico projetado para a China, Índia e países integrantes da Associação de Nações do Sudeste Asiático - ANSA. Tais estudos alertam que, se nada for feito para mudar esses cenários, os resultados serão marcados pela crescente instabilidade política nas regiões fornecedoras, por constrangimentos no desenvolvimento econômico em vista das transformações na demanda agregada dos países consumidores, os quais serão causados pelo deslocamento de parcelas significativas dos gastos para

a conta energia, além da expansão da utilização do carvão mineral, cujos processos poderão agravar ainda mais o já delicado quadro de emissões de poluente e de gases de efeito estufa.

Tais preocupações também fazem parte dos estudos prospectivos do Departamento de Energia dos EUA (*USA Department of Energy*), e têm orientado o governo daquele país na adoção de várias políticas públicas de incentivos para a ampliação da participação das fontes renováveis na sua matriz energética, enfatizando a questão estratégica da crescente dependência externa para atender a demanda de energia. Nesse sentido, são crescentes as ações conjuntas promovidas pelo Departamento de Defesa, pela Força Aérea, pela Marinha, pelo Departamento de Energia e pelo Departamento de Agricultura dos EUA na promoção de fontes renováveis de energia para suprir o sistema militar em substituição aos combustíveis fósseis. Esse fato demonstra a importância do tema quando verificamos que a transição da economia do carvão para o petróleo teve um de seus momentos mais decisivos quando, entre 1913 e 1914, o Governo Britânico determinou que a Marinha Real convertesse sua base energética do carvão para o petróleo, adquirindo o controle da *Anglo-Persian Oil Company*, mais tarde, em 1954, denominada *British Petroleum* e hoje conhecida como BP Global.

Atualmente, pode-se constatar que a questão do desenvolvimento de fontes renováveis em substituição aos combustíveis fósseis tornou-se questão de estado para a União Européia, como para os EUA e para o Japão, e tem sido colocada no centro das políticas de recuperação econômica da crise financeira de 2008, já que é vista como uma oportunidade para redirecionar os investimentos no sentido de formar novas bases econômicas voltadas para a segurança energética.

Nesse cenário internacional, o Brasil têm buscado potencializar as vantagens estratégicas de sua matriz energética, na qual, diferentemente da OCDE, as fontes renováveis têm ocupado um destacado lugar de 46% do total. Resultado da escassez de petróleo em seu território, o país realizou um enorme esforço nos últimos 100 anos de sua história para buscar fontes que suprissem a demanda por energia necessária para o seu crescimento econômico. O resultado desse esforço foi a criação de um importante sistema de geração e transmissão de energia hidrelétrica que integra quase todo o território nacional, e uma (hoje) invejável estrutura agroindustrial para produção, distribuição e consumo de etanol como combustível.

Todas essas conquistas atingem sua maturidade exatamente no momento em que é anunciada a descoberta de imensas reservas de petróleo na costa brasileira, a trezentos quilômetros dos grandes mercados consumidores. Ao mesmo tempo em que o Brasil encontra seu momento de ruptura histórica com a estrutura econômica determinada pela escassez de energia, depara-se com o enorme desafio de manter e ampliar a participação econômica e social das importantes cadeias produtivas baseadas nas fontes renováveis. Desenha-se para o Brasil uma nova era, um momento histórico único, agora marcado pelas perspectivas de oferta abundante de energia num contexto internacional onde os países se preparam para enfrentar a crescente escassez energética.

Nesse contexto, o Paraná está diante de grandes oportunidades, seja como uma das principais rotas para o fornecimento de petróleo, gás e seus derivados para a Argentina, Paraguai e Chile, como também por ser grande produtor agrícola, podendo direcionar parte de sua produção para atender à demanda do mercado brasileiro e internacional de agroenergia. Procurando explorar esta vantagem competitiva, em novembro de 2003, o Governo do Estado do Paraná criou, por meio do Decreto nº 2101 de 10 nov. 2003 (DOE nº 6602), o Programa Paranaense de Bioenergia - PR-BIOENERGIA, que tem como objetivo:

> "[...] *gerir e fomentar ações de pesquisa, desenvolvimento, aplicações e uso de biomassa no território paranaense, bem como implantar no Estado do Paraná o biodiesel como um biocombustível adicional à matriz energética* [...]".

Entre os resultados e indicativos dos estudos realizados, em julho de 2007, foi criado o Projeto Paraná Biodiesel (PPB), com o objetivo de pesquisar, desenvolver e implantar unidades de produção de biodiesel a partir de núcleos organizados de pequenos agricultores do segmento da agricultura familiar, nas regiões consideradas socialmente vulneráveis. O projeto teve início a partir da constituição de um grupo de trabalho interinstitucional que, sob a liderança da Copel, integrou diversos pesquisadores de instituições de ensino e pesquisa, estaduais e federais, baseadas no Paraná. Sem esquecer a necessidade de incluir um quarto vetor no planejamento energético – o desenvolvimento social – os estudos foram pautados pelas questões que envolvem a promoção da qualidade de vida e geração de emprego e renda.

Empresa de economia mista controlada pelo Governo do Estado, a Copel possui tradição de mais de cinquenta anos na área de energia

elétrica. Desde a última crise do petróleo, em 1979, o seu Estatuto Social prevê sua atuação de forma bastante ampla no setor de energia, devendo:

> *"[...] a) pesquisar e estudar, dos pontos de vista técnico e econômico, quaisquer fontes de energia; b) pesquisar, estudar, planejar, construir e explorar a produção, a transformação, o transporte, o armazenamento, a distribuição e o comércio de energia, em qualquer de suas formas, principalmente a elétrica, de combustíveis e de matérias-primas [...]".*

As pesquisas na área de agroenergia na Copel foram incrementadas e aceleradas a partir de 2007, quando foi reestruturada a área de Coordenação de Energias Renováveis, subordinada à Diretoria de Engenharia – DEN/CER, que passou a direcionar os estudos e a prospecção de novos negócios da Companhia para o setor de biomassa como fonte de energia com ênfase na agricultura. A partir de então, foram iniciadas as pesquisas com biodiesel, florestas energéticas, resíduos de biomassa, microalgas, dentre tantas outras. Esses temas estavam muito longe da realidade corporativa, até então muito concentrada em hidroeletricidade.

Como um dos resultados desses trabalhos, a Copel oferece à sociedade este livro, que reúne vários artigos apresentados no 4º Congresso Internacional de Bioenergia e no Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energias Renováveis. O evento, realizado em junho de 2009, em Curitiba, Paraná, foi promovido numa parceria entre a Copel e a Itaipu Binacional. A partir dos trabalhos técnicos apresentados, a Comissão Científica do Congresso procurou, na medida do possível, escolher uma amostra representativa das pesquisas que foram objeto de debate durante o evento.

Cabe destacar que o projeto do livro nasceu das discussões que ocorreram no âmbito do projeto de pesquisa Políticas Públicas, Planejamento e Desenvolvimento de Fontes Renováveis de Energia, desenvolvido pela Copel, em parceria com o Núcleo de Pesquisa em Energia: Políticas Públicas, Finanças e Tecnologia – NPEnergia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Este livro é uma pequena amostra do rico esforço científico empreendido pelas empresas, universidades e instituições de pesquisa espalhadas pelo Brasil, todos envolvidos na busca por soluções para viabilizar fontes renováveis. Os trabalhos foram reunidos em capítulos, que seguem uma ordem mais ou menos arbitrária por grandes temas, abordando questões de geração distribuída, estudos realizados com o óleo

vegetal como fonte de energia, pesquisas com etanol e com energia eólica e, por fim, traz um capítulo dedicado à questão das políticas públicas e planejamento energético.

Nesta versão digital foram revisados alguns artigos, alterações na ordem dos autores dos capítulos e no projeto gráfico da capa e da editoração dos textos.

A Parte I reúne os capítulos dedicados à questão da geração distribuída, abordando, no capítulo 2, a pesquisa que trata da produção de hidrogênio, também a partir de efluentes da suinocultura, que contêm alta concentração de matéria orgânica, permitindo a produção de biogás. O estudo analisa os efeitos do pH e da temperatura da fase acidogênica para a otimização da produção de hidrogênio.

No capítulo 3, os pesquisadores da UTFPR apresentam estudos realizados também na área de geração distribuída de energia, por meio da conexão de painéis fotovoltaicos à rede elétrica utilizando conversores estáticos. A pesquisa enfoca conversores eletrônicos individuais de múltiplos estágios ou de estágio único, capazes de formar sistemas aptos a atender diferentes níveis de exigência tecnológica.

As pesquisas no campo do biodiesel estão reunidas na Parte II, dedicando ao Projeto Paraná Biodiesel os capítulos 4, 5 e 6. Promovido pelo Governo do Estado o projeto foi desenvolvido por um grupo de trabalho interinstitucional especializado, liderado pela Copel. O capítulo 5 apresenta um breve histórico do projeto, seus principais desafios e definições, a metodologia utilizada, suas principais características estruturais e os resultados alcançados até julho de 2009.

No capítulo 5 o leitor encontrará a descrição da metodologia e cálculos realizados para a elaboração do balanço de massa para as plantas de esmagamento de soja, ração e biodiesel. Partindo da especificação para o biodiesel determinada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, os cálculos utilizam como base os dados estequiométricos para, em seguida, agregar percentuais de perdas operacionais. O produto final do estudo apresenta um sistema baseado em planilhas eletrônicas que permitem simular o balanço de massa para diversas situações operacionais. Finalmente, no capítulo 6, o leitor encontrará os resultados da análise econômico-financeira do projeto e as propostas de estratégias para viabilizar econômica e financeiramente o empreendimento.

Ainda no campo do biodiesel, o capítulo 7 apresenta os resultados dos estudos realizados com metahaloisita ativada com ácido fosfórico como catalisador heterogêneo na esterificação (m) etílica de ácido láurico. Desenvolvido por pesquisadores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – UFPR, a metahaloisita ativada com ácido fosfórico foi avaliada como catalisador heterogêneo na esterificação de ácido láurico. Segundo os autores, os resultados dos experimentos qualificam a metahaloisita ativada como um catalisador heterogêneo promissor e de baixo custo para reações de esterificação de ácidos graxos.

O capítulo 8 apresenta a pesquisa desenvolvida na Universidade Federal de Viçosa – UFV – MG, que trata do efeito da temperatura na cinética de extração de óleo de pinhão manso (Jatropha curcas L.) utilizando etanol como solvente. Segundo os pesquisadores, com os resultados obtidos foi possível concluir que o teor máximo de óleo extraído cresceu com o aumento da temperatura de extração, mostrando que a temperatura afeta o tempo total de extração com etanol, assim como as concentrações de equilíbrio.

Para encerrar a Parte II, o capítulo 9 aborda a questão das metodologias para obtenção de biomassa e extração de lipídeos de microalgas marinhas, desenvolvido na UFPR. O capítulo também aborda a questão das avaliações de espécies de microalgas assim como a introdução de eficientes meios de recuperação de biomassa e extração de lipídeos, necessários para viabilizar o uso de microalgas como fonte de biocombustível.

A Parte III é dedicada ao etanol, atualmente a mais importante fonte de bioenergia no Brasil. O capítulo 10 aborda a questão do efeito da catálise fosfórica sobre o pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Pesquisa realizada no âmbito do Programa de Pós-graduação em Química da UFPR, o trabalho teve por objetivo investigar as condições ótimas de pré-tratamento a vapor do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de substratos de elevada susceptibilidade à hidrólise enzimática.

Na sequência a questão do desenvolvimento de catalisadores para reforma a vapor de etanol é apresentado no capítulo 11. Desenvolvido em parceria entre o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – Lactec e a Universidade Estadual de Maringá – UEM, o estudo aborda o etanol como fonte de hidrogênio para células a combustível, buscando explorar a vantagem de sua presença em praticamente toda a rede de postos de distribuição de combustíveis no Brasil. No entanto, ainda não há

catalisadores específicos para a reação de reforma do etanol e a ligação química C−C dificulta o uso de catalisadores comerciais, sujeitos à desativação e à produção de subprodutos indesejáveis. Neste trabalho, novos materiais para reforma catalítica de etanol são apresentados, alguns com real possibilidade de uso nos processos produtivos.

A Parte IV – Energia Eólica o leitor encontrará o capítulo 12, que apresenta os resultados da revisão do Mapa Eólico do Estado do Paraná, que havia sido publicado em 1999. Trabalho desenvolvido em parceria da Copel com o Lactec e a Camargo Schubert Engenharia Eólica, o mapa foi atualizado empregando nova metodologia que envolveu torres de 50 e 100 metros de altura com sensores calibrados e modelos de relevo de alta resolução, bem como modelos de mesoescala.

Finalmente, na Parte V, voltada para a questão das políticas públicas, encontra-se o capítulo 13 que apresenta uma pesquisa voltada para a definição de estratégias de investimento para o mercado de energia elétrica. Desenvolvido pela UTFPR em parceria com o Grupo de Pesquisa em Sistemas Energéticos e Análises Técnicas do Departamento de Economia Energética e Análise de Sistemas - ESA da Universidade de Stuttgart, o texto apresenta alguns resultados das pesquisas no âmbito de políticas públicas e planejamento energético, abordando a questão da matriz energética sul-americana, mais especificamente de energia elétrica. Nesse capítulo são analisadas diferentes estratégias de investimento para o mercado de eletricidade no horizonte de longo prazo, utilizando o modelo de sistema "TIMES (*The Integrated MARKAL – EFOM System*)" que permite também quantificar as emissões de gases de efeito estufa para cada um dos cenários projetados.

Esperamos que este livro seja mais uma contribuição para o avanço das pesquisas que buscam aumentar a participação das fontes renováveis na matriz energética, na esperança de que possamos melhorar a qualidade de vida em nossas cidades, gerar mais emprego e renda no campo e, finalmente, contribuir para oferecer um planeta melhor para as futuras gerações.

Curitiba, outubro de 2012.

Thulio Cícero Guimarães Pereira
COPEL / UTFPR

I

GERAÇÃO DISTRIBUÍDA

2

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE EFLUENTE DA SUINOCULTURA E ESTIMATIVA DO SEU PODER ENERGÉTICO

Viviane Trevisan & Luiz Olinto Monteggia

RESUMO

Os resíduos orgânicos provenientes da criação de suínos contêm alta concentração de matéria orgânica e podem ser utilizados para a produção de biogás, o qual é composto por metano, gás carbônico, hidrogênio, nitrogênio e gás sulfídrico. Neste trabalho foram analisados os efeitos do pH e da temperatura da fase acidogênica para a otimização da produção de hidrogênio a partir do efluente da suinocultura. A unidade experimental empregou reator acidogênico seguido de reator metanogênico, o que permitiu avaliar o poder energético do biogás produzido em ambos os reatores. No reator acidogênico foram testados os pHs 5,0 e 6,0 e a temperatura na faixa de 15 a 25°C (temperatura ambiente), bem como 35ºC e 55ºC. A maior concentração de hidrogênio obtida no biogás foi de 21,3%, para o pH igual a 5,0 e temperatura de 35ºC. A presença de hidrogênio no biogás aumentou em 6% o poder energético, comparativamente ao biogás sem hidrogênio.

Palavras-chave: hidrogênio, suinocultura, poder energético, pH, temperatura.

2.1. INTRODUÇÃO

A energia obtida a partir da biomassa, ou seja, a bioenergia, é considerada a fonte de energia do futuro e está em ascensão devido a uma combinação de fatores que incluem:

- Melhor conhecimento do papel atual da biomassa e suas contribuições potenciais futuras como combustível;
- Disponibilidade;
- Versatilidade e sustentabilidade;
- Benefícios ambientais, locais e globais;
- Desenvolvimento de oportunidades empresariais.

Se produzida de forma sustentável, a bioenergia oferece oportunidade para a produção de energia limpa, onde o dióxido de carbono na sua produção é equilibrado pela absorção do mesmo na fotossíntese das plantas.

O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética devido à abundância de seus recursos naturais, destacando-se a hidroeletricidade e o fato de ser o maior país tropical do mundo, um diferencial positivo para a produção de energia de biomassa.

A possibilidade de criação de fontes de suprimento descentralizadas e em pequena escala é fundamental para o desenvolvimento sustentável, tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento. No interesse desses últimos, sobressaem as centrais que utilizam fontes renováveis e não requerem alta tecnologia para instalação ou técnicos especializados para sua operação. Além disso, a cadeia de produção da bioenergia é um poderoso motor da atividade econômica, pois produz energia através do uso de matéria-prima local, diminuindo a necessidade da utilização de combustíveis fósseis (Ayoub *et. al.*, 2007).

A decomposição anaeróbia da biomassa produz biogás, o qual pode ser enriquecido pela presença de hidrogênio em sua composição. O hidrogênio é uma fonte energética promissora e sua obtenção e uso vem se destacando nos últimos anos.

2.1.1. O hidrogênio

Desde 1920, cientistas já antecipavam que o hidrogênio seria o

combustível do futuro e que traria vantagens econômicas e sociais para o mundo. Na década seguinte, o hidrogênio foi utilizado pela primeira vez como combustível para facilitar a decolagem e manter a estabilidade dos dirigíveis no ar. Entre 1940 e 1960, pesquisadores estudaram a utilização do hidrogênio como combustível para carros, caminhões, trens, submarinos e aviões.

As pesquisas sobre a produção de hidrogênio retomaram seu destaque nos anos 1970, em meio à grande crise do petróleo, quando os países produtores aumentaram significativamente o preço do óleo cru e questionaram a real capacidade de suas reservas, surgindo a chamada "Era do Hidrogênio". Assim, o hidrogênio começou a ser apontado como o substituto dos combustíveis fósseis. Mas a crise passou e o hidrogênio foi esquecido até os anos 1990, quando a degradação ambiental, a poluição e o efeito estufa levaram a uma busca por energias limpas. Tal inquietação foi concretizada no Fórum Mundial de Kyoto, no Japão, em 1997, quando grande parte dos países se comprometeu a diminuir o nível de poluentes na atmosfera.

Países como Canadá, Austrália, China, Noruega, Islândia e Estados Unidos estão investindo em plantas de fabricação de hidrogênio para uso em carros, ônibus e navios. Os Estados Unidos, sozinhos, utilizam mais de 90 bilhões de metros cúbicos anuais de hidrogênio em aplicações comerciais como a produção de amônia, síntese de metanol, hidrogenação de óleos e graxas, produção de medicamentos, cosméticos, plásticos, sabões, entre outros. A sua aplicação como combustível ocorre em veículos automotivos (carros, motos e ônibus) e no lançamento de ônibus espaciais (Baykara, 2005; Busby, 2005).

De acordo com Midilli & Dincer (2007), dentre as vantagens da utilização da energia proveniente do hidrogênio destacam-se:

- o hidrogênio é uma energia limpa, renovável, não tóxica e que não produz emissões nocivas ao meio ambiente, uma vez que sua queima produz água e pode ser transportado com segurança através de tubulações;

- pode ser produzido a partir de fontes não fósseis de combustível utilizando-se várias técnicas de produção e pode ser armazenado por longos períodos de tempo, quando comparado com a eletricidade;

- garante sustentabilidade industrial devido a sua utilização como matéria-prima nas indústrias petroquímica, alimentícia, microeletrônica, metalúrgica e na síntese de polímeros e produtos químicos;

- promove benefícios econômicos para pequenas comunidades, pois o sistema de produção em pequena escala reduz o tempo necessário para o início da sua operação, além de se adaptar facilmente ao aumento da demanda de energia.

As opções existentes para a produção e utilização do hidrogênio como combustível podem adaptar-se às diferentes fontes e à infraestrutura energética de cada país. No leste do Canadá, o hidrogênio pode facilmente ser produzido a partir da energia hídrica, nos países do Mediterrâneo pode ser obtido a partir da energia solar e no noroeste da Europa a partir da energia eólica (Baykara, 2005).

O hidrogênio produz mais energia por unidade de peso do que qualquer outro combustível, cerca de três vezes mais que a gasolina e cerca de sete vezes mais que o carvão, sendo que cada grama de hidrogênio produz 120,7 kJ de energia (Busby, 2005).

O hidrogênio produzido pela decomposição anaeróbia da biomassa pode ser utilizado para geração de energia elétrica, térmica ou mecânica em uma propriedade rural, contribuindo para a redução dos custos de produção (Chynowet, 1996).

No processo de digestão anaeróbia, o hidrogênio é produzido durante a fase exponencial do crescimento de alguns microrganismos como a *Clostridium sp.* Quando a sua população atinge a fase estacionária de crescimento, as reações de formação de hidrogênio e de ácidos graxos são afetadas e os microrganismos passam a produzir solventes como o metanol, etanol e a acetona. Esta mudança é aparentemente influenciada pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis e pela queda no valor do pH para 4,5 ou menos (Khanal et al., 2004).

De acordo com Fang & Liu (2002) e Li *et al*. (2007), o pH é um fator determinante na produção fermentativa do hidrogênio devido aos efeitos sobre as enzimas hidrogenases e sobre as rotas metabólicas envolvidas no processo. Além disso, o pH do meio produz efeitos sobre os microrganismos, tais como:

- Mudanças nas características da membrana celular influenciando na ingestão dos nutrientes;
- Influência sobre a atividade enzimática durante o processo metabólico;

- Influencia o aparecimento de substâncias tóxicas no meio.

A faixa ótima de pH para a produção de hidrogênio pode variar conforme o resíduo orgânico utilizado. A faixa de pH ideal é de 4,0 a 4,5 para a sucrose, 4,7 a 5,7 para o amido, 5,5 para glicose (Fang & Liu, 2002), entre 6 e 7 para xilose (Lin & Cheng, 2006) e 6 para águas residuárias da indústria alimentícia (Oh & Logan, 2006).

A temperatura é outro fator que influencia as atividades fisiológicas dos microrganismos e a taxa de formação dos produtos da fermentação. A produção de hidrogênio é instável quando a temperatura do meio sofre variações, mostrando que os microrganismos fermentativos são sensíveis a essas variações e que necessitam de um tempo de adaptação para estabilizar a produção de hidrogênio numa certa temperatura (Lin & Chang, 2004).

Os resíduos de processos agrícolas (dejetos animais e restos da colheita) e os resíduos de indústrias alimentícias possuem baixo custo e altas concentrações de carboidratos, sendo preferidos para o estudo da produção de hidrogênio (Yang *et al.*, 2007).

Dentre os resíduos de processos agrícolas, o dejeto suíno é um excelente resíduo para ser utilizado na obtenção de hidrogênio por decomposição anaeróbia, sendo os carboidratos (54%) e as proteínas (21%) seus principais constituintes. Porém, essa composição pode apresentar grandes variações dependendo do sistema de manejo adotado e, principalmente, da quantidade de água e nutrientes excretados pelos animais (Diesel *et al.*, 2002).

2.1.2. Suinocultura

A suinocultura é uma atividade importante para a economia brasileira, pois gera emprego e renda para cerca de 2 milhões de propriedades rurais. O setor fatura mais de R$ 12 bilhões por ano e possui importância do ponto de vista social, econômico e, especialmente, como instrumento de fixação do homem no campo, pois emprega mão-de-obra familiar e constitui uma importante fonte de renda e de estabilidade social.

A criação de suínos no Brasil passou por profundas alterações tecnológicas nas últimas décadas, visando principalmente o aumento de produtividade e a redução dos custos de produção. A produtividade, por animal e por área, aumentou consideravelmente, passando-se a produzir grandes quantidades de dejetos em pequenas extensões de terra (um suíno

produz uma carga de dejetos equivalente a 3,5 pessoas) que, pela falta de tratamento adequado, se transformaram na maior fonte poluidora dos mananciais de água. Além disso, a decomposição dos dejetos produz gases como o metano, o gás carbônico e o gás sulfídrico que são liberados para a atmosfera e são responsáveis pelo efeito estufa. Simultaneamente, são verificados problemas com o mau cheiro, oriundo das criações, e com o destino dos efluentes (Perdomo *et al*., 2007).

A preocupação com a poluição do ambiente é uma das maiores ameaças à sobrevivência e à expansão da suinocultura nos grandes centros produtores, a exemplo da região Sul, que detém 47,1% do rebanho nacional.

Os sistemas de produção de animais têm sofrido grandes transformações através do tempo para tentar suprir a demanda por alimentos de origem animal. As características e as tendências dos sistemas produtivos modernos apontam para um modelo de confinamento em unidades restritas, com aumento de escala de produção.

Isto cria, em muitos casos, grandes problemas ambientais nas regiões produtoras, devido à alta geração de resíduos que na maioria dos casos tem como destino a simples disposição no solo. Esta prática faz com que, em muitas situações, se tenha um excesso de elementos no solo (matéria orgânica, sólidos, nutrientes e patógenos), tornando difícil a sua absorção à mesma taxa em que estes elementos são aplicados. Este fato acarreta a lixiviação e/ou percolação destes resíduos para os corpos d'água superficiais e subterrâneos, causando a poluição destes ambientes (Leneman *et al.* 1993; Sevrin-Reyssac, 1998; Kunz, 2005).

O lançamento indiscriminado das águas residuárias da suinocultura pode ocasionar sérios problemas sanitários, com a ocorrência de verminoses, alergias, hepatites; e ambientais, com a morte de peixes e animais, toxicidade em plantas e eutrofização dos recursos de água, além da proliferação de moscas, borrachudos e ocorrência de mau cheiro (Perdomo, *et al*. 2007).

A poluição do ambiente nas regiões produtoras é alta, pois, enquanto a DBO_5 do esgoto doméstico é de cerca de 200 a 500 mg L^{-1}, a DBO_5 dos dejetos de suínos oscila entre 30.000 e 52.000 mg L^{-1}, ou seja, em torno de 260 vezes superior (Fernandes & Oliveira, 2006).

Na Europa, a Alemanha e a Espanha se destacam como grandes produtores e consumidores de carne suína. Assim sendo, compartilham os problemas associados à contaminação ambiental causada pelos resíduos

suinícolas. No entanto, ambos os países encontraram soluções distintas, buscado alternativas que agregassem a produção energética ao tratamento e no manejo dos dejetos suínos.

2.1.3. Tratamento dos dejetos suínos

De acordo com Kunz (2005), o manejo e o tratamento do dejeto devem ser vistos como parte do processo produtivo. Tudo que for feito dentro das instalações influenciará positiva ou negativamente a eficiência do sistema de manejo e o tratamento de dejetos.

Parte das tecnologias empregadas para o tratamento dos dejetos não é projetada, construída nem operada de maneira adequada, pois os parâmetros de projeto empregados são copiados da literatura estrangeira ou adaptados de outros resíduos para a suinocultura. Outros fatores contribuem para este quadro, como a falta de formação de pessoal e de orientação técnica dos produtores e a ausência de controle ambiental pelos órgãos responsáveis, apesar da disponibilidade de legislação avançada (Belli Filho *et al*, 2001).

Os sistemas de tratamento mais utilizados para os efluentes suinícolas são constituídos, essencialmente, por uma etapa inicial de separação da fração sólida, seguido por lagoas interligadas em série. (Higarashi *et al*., 2004).

Uma das principais dificuldades para implantação desses sistemas de tratamento nas condições de campo é a disponibilidade de áreas para a sua construção, uma vez que o tempo de residência necessário para estes tratamentos encontra-se, na maioria dos casos, acima de 100 dias, exigindo uma grande capacidade de armazenamento das lagoas e, consequentemente, ocupando extensas áreas.

Para tratar águas residuárias com altos teores de matéria orgânica é vantajoso aplicar o processo anaeróbio em duas etapas, o qual, consiste em dois reatores em série, um para hidrólise parcial do material orgânico complexo (acidogênico) e o outro para digerir os compostos solúveis formados no primeiro reator (metanogênico).

O sistema de reatores sequenciais em batelada apresenta vantagens importantes em relação aos reatores anaeróbios convencionais. Nele é possível conseguir uma baixa razão alimento/microrganismo, favorecendo a biodegradação, a floculação biológica e a sedimentação, e, ao mesmo tempo, permite o tratamento de efluentes a altas taxas.

Além disso, apresenta a vantagem de ser desnecessário um sedimentador em separado, bem como a recirculação externa de lodo biológico, como é o caso do reator anaeróbio de contato. Adicionalmente, ele pode simular as características ideais de um reator contínuo tipo tubular ou de pistão que, em termos cinéticos, pode apresentar vantagem para a eficiência do tratamento.

Nesse processo os dejetos suínos são direcionados a um biodigestor com agitação mecânica e decompostos, reduzindo em até 60% sua carga poluente e onde é obtido o biogás que pode substituir o gás de cozinha no aquecimento de aviários, além de outras utilidades. Com alto teor nutriente, os resíduos sólidos do biodigestor podem ser transformados em fertilizante natural para plantas (Perdomo *et al*., 2007).

Os objetivos deste capítulo estão relacionados ao estudo dos efeitos do pH e da temperatura da fase acidogênica em relação à concentração de hidrogênio do biogás produzido a partir de efluentes líquidos da suinocultura e estimativa da quantidade de energia produzida a partir do biogás, com e sem hidrogênio, produzido no reator acidogênico e no reator metanogênico.

2.2. METODOLOGIA

O efluente utilizado neste trabalho consistiu na água da lavagem das pocilgas, armazenado sob condições de refrigeração na temperatura de 4°C. O efluente inserido no reator acidogênico era composto por 80% de efluente suíno e 20% de água.

O sistema era constituído por um reator anaeróbio acidogênico com volume útil de 19 litros, o qual foi operado nas temperaturas: ambiente (15 ºC a 25 ºC), 35 ºC e 55 ºC e com tempo de detenção hidráulica de 24 horas, seguido por um reator anaeróbio metanogênico com volume útil de 38 litros, operado com tempo de detenção hidráulica de 48 horas na temperatura de 35°C. Além da temperatura, foi estudado também o efeito do pH na etapa acidogênica mediante o ajuste inicial do pH nos valores de 5,0 e 6,0 através da adição de hidróxido de sódio (1 mol. L^{-1}) ou ácido clorídrico (1 mol. L^{-1}).

Os teores de metano e hidrogênio foram analisados por cromatografia a gás utilizando um cromatógrafo Dani GC 1000, equipado com coluna molecular sieve 5 A (80 – 100 mesh), detector de condutividade térmica (TCD) e utilizando hélio como gás de arraste. As condições cromatográficas

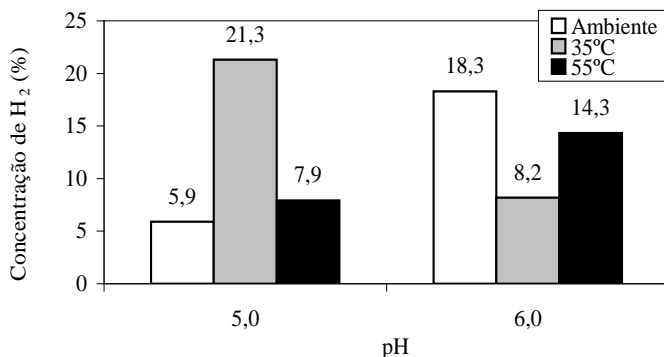
utilizadas estão de acordo com as descritas por Morimoto *et al.* (2004).

O cálculo da quantidade de energia gerada a partir dos efluentes produzidos pelo rebanho suíno da região Sul foi realizado levando-se em consideração as eficiências de remoção de matéria orgânica e do volume e composição do biogás produzido em cada reator, nas melhores condições mostradas pelo estudo. Para fins de comparação fez-se o cálculo da quantidade de energia produzida com e sem a presença de hidrogênio no biogás.

2.3. RESULTADOS ALCANÇADOS

2.3.1. Produção de hidrogênio

A concentração de hidrogênio foi mais alta no pH 5,0 e na temperatura de 35ºC, conforme apresentado no Gráfico 2-1. Foi possível verificar que nessa condição há a predominância da fermentação ácida, e consequente produção de hidrogênio, enquanto que nas demais condições estudadas uma parte do hidrogênio formado foi utilizado na produção de metano.

Gráfico 2-1: Concentração de hidrogênio no reator acidogênico em função do pH e temperaturas estudadas

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

A temperatura termofílica propiciou uma maior estabilidade ao reator acidogênico, independente do pH testado, sendo a concentração de hidrogênio no biogás estável em todo o período do teste. Isso ocorreu devido à inibição da atividade dos microrganismos acidogênicos consumidores de hidrogênio e dos microrganismos metanogênicos, os quais têm sua atividade reduzida com o aumento da temperatura. Essa

inibição pode ser observada pela diminuição da concentração de metano no biogás, principalmente para o pH 5,0 conforme mostrado no Gráfico 2-2.

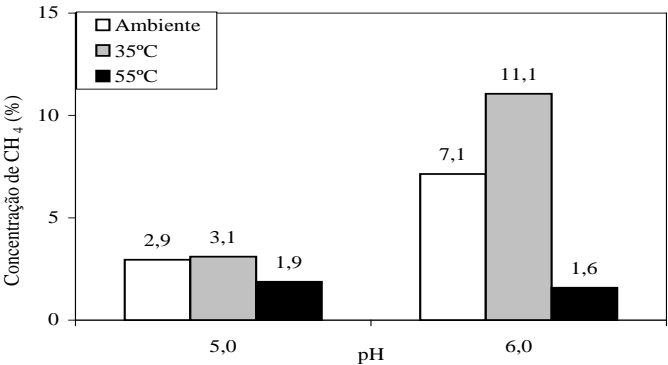
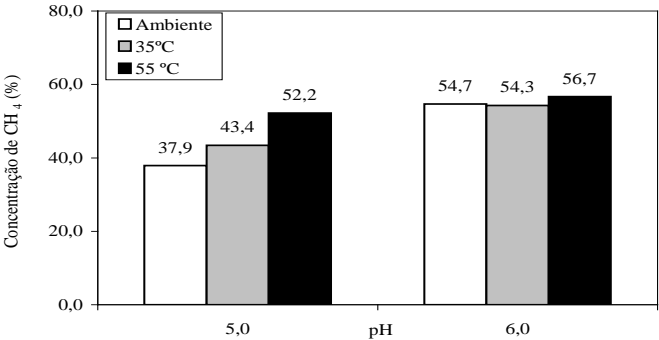
Gráfico 2-2: Concentração de metano no reator acidogênico em função do pH e nas temperaturas estudadas

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Gráfico 2-3: Concentração de metano no reator metanogênico em função do pH na temperatura de 35 °C

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

O ajuste do pH afluente ao reator acidogênico para 5,0 resultou na redução da concentração de metano no biogás produzido no reator metanogênico. Neste caso, o pH do afluente ao reator metanogênico (5,3) ficou abaixo da faixa de pH considerada ótima para os microrganismos produtores de metano (entre 6,0 e 8,0), provocando o consumo de uma parte da alcalinidade do reator metanogênico e consequente demora na estabilização do pH para a faixa ideal. Quando o efluente do reator

acidogênico foi inserido no metanogênico com temperatura de 55 ºC, observou-se um aumento na concentração de metano no biogás que pode ter ocorrido pela sua transferência do meio líquido para o meio gasoso devido ao aumento brusco de temperatura.

Quando o pH do afluente do reator acidogênico foi ajustado para 6,0, a concentração de metano no biogás do reator metanogênico foi maior e manteve-se em torno se 55%, conforme mostrado no Gráfico 2-3, independente da temperatura de entrada, pois o pH do afluente na entrada do reator foi de 6,2, não sendo necessário um período para estabilizá-lo.

2.3.2. Energia gerada pelo biogás

Para cálculo da quantidade de energia gerada pelos resíduos do rebanho suíno da região Sul, utilizou-se os dados de remoção de matéria orgânica e de produção e composição do biogás obtidos na condição em que houve a maior produção de hidrogênio (pH = 5,0 e temperatura = 35ºC). De acordo com o IBGE (2007), o rebanho suíno na região Sul foi estimado em 17.088.977 cabeças e que cada suíno produz 8,6 litros de efluente com concentração de matéria orgânica (DQO) variando de 30.000 a 52.000 mgO_2/L^{-1} (Perdomo *et al.*, 2004; Fernandes & Oliveira, 2006).

No presente caso, foi considerada a concentração média de matéria orgânica (DQO) de 50.000 mg/L^{-1}, do qual foi o valor obtido neste estudo. A produção de biogás medida no reator acidogênico foi de 0,84 L gás. L^{-1} efluente, enquanto que no reator metanogênico foi de 1,03 L gás. L^{-1} efluente. Para o cálculo da massa de hidrogênio e de metano produzidos, considerou-se a produção de 1 g de hidrogênio para cada 8 g de matéria orgânica removida e a produção de 1 g de metano para cada 4 g de matéria orgânica removida. Utilizou-se para o cálculo da energia produzida os poderes caloríficos do hidrogênio (120.253 kJ/kg^{-1}) e do metano (50.280 kJ/kg^{1}).

Caso 1- Energia produzida considerando a presença de hidrogênio no biogás

Os dados utilizados no cálculo da quantidade de energia produzida pelo biogás formado no sistema de reatores utilizados no estudo estão apresentados na Tabela 2-1. Neste caso, foi considerada a contribuição energética do hidrogênio formado no reator acidogênico. A partir do volume de hidrogênio e de metano obtidos nos dois reatores, calculou-se a energia gerada pela queima do biogás que resultou no valor de 5,2 GWh/dia^{-1}.

Tabela 2-1: Dados utilizados no cálculo da energia gerada com a contribuição do hidrogênio

Parâmetros	Reator acidogênico	Reator metanogênico
Matéria orgânica total (kg/dia^{-1})	7.348.260	5.459.757
Remoção (%)	25,7	40,1
Matéria orgânica removida (kg/dia^{-1})	188.850	2.189.360
Produção de biogás (m^3)	123.760	151.048
% H_2 contido no biogás	21,3	0
% CH_4 contido no biogás	3,1	43,4
Volume de H_2 (m^3)	26.361	0
Volume de CH_4 (m^3)	3.837	65.555
Energia gerada pelo H_2 (GWh. dia^{-1}).	1,681	0
Energia gerada pelo CH_4 (GWh. dia^{-1}).	0,204	3,320

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Caso 2: Energia produzida considerando apenas a presença de metano no biogás

A Tabela 2-2 apresenta os dados utilizados no cálculo da quantidade de energia produzida pelo biogás, considerando que todo o hidrogênio formado no reator acidogênico foi convertido em metano. Com os volumes de metano obtidos nos dois reatores, calculou-se a energia gerada pela queima do biogás, que resultou no valor de 4,9 GWh/dia^{-1}.

Tabela 2-2: Dados utilizados no cálculo da energia produzida sem a contribuição do hidrogênio

Parâmetros	Reator acidogênico	Reator metanogênico
Matéria orgânica total (kg/dia^{-1})	7.348.260	5.459.757
Remoção (%)	25,7	40,1
Matéria orgânica removida (kg/dia^{-1})	188.850	2.189.360
Produção de biogás (m^3)	123.760	151.048
% CH_4 contido no biogás	24,4	43,4
Volume de CH_4 (m^3)	30.198	65.555
Energia gerada pelo CH_4 (GWh. dia^{-1}).	1,610	3,320

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Comparando os dois casos, observa-se que a presença de hidrogênio resultou num acréscimo de 6% no potencial energético do biogás. Em termos de consumo de energia, atualmente a região Sul consome cerca de 199 GWh/dia^{-1} (ONS, 2008), a energia resultante da queima do biogás com hidrogênio produzido a partir dos dejetos da suinocultura corresponde a 2,5% dessa demanda.

2.4. Conclusões

O pH exerceu maior influência que a temperatura no aumento da concentração de hidrogênio no biogás formado. A concentração máxima de hidrogênio foi obtida quando o pH do efluente de entrada foi ajustado para 5,0. No caso da implantação do sistema de reatores nas regiões suinícolas, será necessária a construção de um tanque para homogeneização e ajuste do pH do efluente antes da sua entrada no sistema.

Dentre as temperaturas testadas no reator acidogênico a mais propícia para a produção de hidrogênio é de 35ºC. O processo demonstrou-se versátil, podendo ser implantado em todas as regiões do país; porém, nas regiões de clima frio haverá a necessidade de manter os reatores aquecidos no inverno. Uma pequena parcela do biogás produzido poderá ser utilizada para manter constante a temperatura dos reatores, a fim de reduzir o gasto com energia elétrica.

A produção de biogás com hidrogênio, a partir de efluentes da suinocultura, mostra-se promissora, uma vez que a presença desse elemento aumentou em 6% o poder energético do biogás. Além disso, a biomassa utilizada é renovável e atualmente carece de tratamento adequado, pois os efluentes das criações, na maior parte dos casos, são dispostos de maneira inadequada no meio ambiente provocando poluição de mananciais e do solo.

A utilização de sistema anaeróbio constituído de reator acidogênico seguido de reator metanogênico para estabilização de efluentes da suinocultura contribui para aumento da produção de energia, além de se tratar de um sistema simples e de fácil operação, o qual pode ser instalado de modo descentralizado, abrangendo uma ou várias pequenas propriedades. A operação poderá ser realizada por um produtor capacitado, não necessitando de acompanhamento técnico especializado constante.

2.5. Referências

AMON, T.; KRYVORUCHKO, V.; AMON, B.; ZOLLITSCH, W.; POTSCH, E.; MAYER, K. Estimation of biogas production from maize and clover grass by the new methane energy value system. In: Anaerobic Digestion 2004. Anaerobic bioconversion answer for sustentability. 10th World Congress,

Montreal – Canada. 3, 1716-1719, 2004.

AYOUB, N.; MARTINS, R.; WANG, K.; SEKI, H.; NAKA, Y. Two levels decision system for efficient planning and implementation of bioenergy production. **Energy Conversion and Management,** 48, 709–723, 2007.

BAYKARA, S. Z. Hydrogen as fuel: a critical technology? I**nternational Journal of Hydrogen Energy**, 30, 545 – 553, 2005.

BELLI FILHO, P.; CASTILHOS Jr., A. B.; COSTA, R. H. R.; SOARES, S. R.; PERDOMO, C. C. Tecnologias para o tratamento de dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 5 (1), 166-170, 2001.

BUSBY, R. L. Hydrogen and fuel cells – a comprehensive guide. Oklahoma (EUA): PennWell, 2005. 445p.

CHYNOWETH, D. P. Environmental impact of biomethanogenesis. **Envir. Monitoring and Assessment.** 42, 3-18, 1996.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. Boletim Informativo de Pesquisa - Embrapa Suínos e Aves e Extensão – EMATER RS. 14, 2002.

FANG, H. H. P.; LIU, H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. **Bioresource technology**. 82, 87-93, 2002.

FERNANDES, G. F. R; OLIVEIRA, R. A. Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**. 26 (1), 243-256, 2006.

HIGARASHI, M. M. Exemplos de tecnologias de tratamento de dejetos de suínos através da co-geração energética. **Suinocultura Industrial.** 186, 12 – 14, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Produção da pecuária municipal - 2007. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso: 01 julho de 2009.

JUNGINGER, M.; VISSERA, E.; HJORT-GREGERSENB, K.; KOORNNEEFA, J.; RAVENC, R.; FAAIJA, A.; TURKENBURGA, W. Technological learning in bioenergy systems. **Energy Policy**. 34, 4024–4041, 2006.

KABALLO, H. P. Hydrogen production from biogas – a sustainable way to produce a premium energy carrier. In: Anaerobic Digestion 2004. Anaerobic bioconversion answer for sustentability. 10th World Congress, Montreal – Canada. 4, 2241, 2004.

KHANAL S. K.; CHEN, W. H.; LI, L.; SUNG, S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**. 29, 1123 – 1131, 2004.

KUNZ, A. Tratamento de dejetos: desafios da suinocultura tecnificada. **Suinocultura Industrial**, 188 (3), 28 – 30, 2005.

LENEMAN, H.; GIESEN, G. W. J.; BERENTSEN, P. B. M. Costs of reducing nitrogen and phosphorus emissions on pig farms in the Netherlands. **Journal of Environmental Management.** 39, 107-119, 1993.

LI, Y. F.; REN, N. Q.; CHEN, Y.; ZHENG, G. Z. Ecological mechanism of fermentative hydrogen production by bacteria. **International Journal of**

Hydrogen Energy. 32, 755 – 760, 2007.

LIN, C. Y.; CHANG, R. C. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**. 29, 715 – 720, 2004.

LIN, C. Y.; CHENG, C. H. Fermentative hydrogen production from xylose using anaerobic mixed microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**. 31, 832 – 840, 2006.

MARTÍNEZ-PÉREZ, N.; CHERRYMAN, S. J.; PREMIER, G. C.; DINSDALE, R. M.; HAWKES, D. L.; HAWKES, F. R.; KYAZZE, G.; GUWY, A. J. The potential for hydrogen-enriched biogas production from crops: Scenarios in the UK. **Biomass and Bioenergy**. 31, 95–104, 2007.

MIDILLI, A.; DINCER, I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy.** 32, 511 – 524, 2007.

MORIMOTO, M.; ATSUKO, M.; ATIF, A. A. Y.; NGAN, M.A.; FAKHRU'L-RAZI, A.; IYUKE, S.E.; BAKIR, A.M. Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**. 29, 709 – 713, 2004.

OH, S. E.; LOGAN, B. E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. **Water Research.** 39, 4673–4682, 2005.

OPERADOR NACIONAL DO SISTEMA ELÉTRICO (ONS). Histórico da operação. Disponível em: www.ons.org.br/historico. Acesso: 01 de julho de 2009.

PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V. de; KUNZ, A. Metodologia sugerida para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos. Comunicado Técnico 332, Concórdia: EMBRAPA – CNPSA, 2004.

PERDOMO, C. C.; LIMA, G. J. M. M.; SCOLARI, T. M. G. Dejetos de suinocultura. Disponível em: b

AMBIENTEBRASIL. http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agropecuario/ index.html&conteudo=./agropecuario/dejetos_sui-nos.html. Acessado em 08 de agosto de 2007.

SEVRIN-REYSSAC, J. Biotreatment of swine manure by production of aquatic valuable **Biomasses. Agriculture, Ecosystems and Environment.** 68, 177–186, 1998.

SOUZA, S. N. M.; PEREIRA, W. C.; NOGUEIRA, C. E. C.; PAVAN, A. A.; SORDI, A. Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. **Acta Scientiarum Technology.** 26 (2), 127-133, 2004.

YANG, P.; ZHANG, R.; MCGARVEY, J. A.; BENEMANN, J. R. Biohydrogen production from cheese processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial communities. **International Journal of Hydrogen Energy**. 32, 4761 – 4771, 2007.

3

GERAÇÃO DISTRIBUÍDA: A EXPERIÊNCIA DA UTFPR NO DESENVOLVIMENTO DE CONVERSORES ESTÁTICOS APLICADOS NA CONEXÃO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS À REDE ELÉTRICA

Roger Gules, Eduardo F. Ribeiro Romaneli & Walter M. dos Santos

RESUMO

Este capítulo apresenta a pesquisa desenvolvida na UTFPR, baseada na geração distribuída de energia através da conexão de painéis fotovoltaicos à rede elétrica utilizando-se conversores estáticos. A pesquisa enfoca conversores eletrônicos individuais de múltiplos estágios ou de estágio único que podem formar sistemas aptos a atender diferentes níveis de exigência tecnológica. Este trabalho também apresenta uma revisão bibliográfica e os resultados obtidos até o momento.

Palavras-chave: geração distribuída, conversores estáticos, eletrônica de potência, painéis fotovoltaicos, rede elétrica.

3.1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia elétrica segue tendências crescentes, acompanhando tanto a evolução tecnológica e de produtos que utilizam este tipo de energia, como o crescimento populacional, o qual traz como consequência diversos problemas de ordem estrutural e ambiental.

Atualmente, a geração de energia elétrica é realizada em grande escala, principalmente com a geração termoelétrica (carvão, gás e nuclear) e a geração hidrelétrica. Entretanto, estas fontes de energia causam impactos ambientais como a poluição ou a inundação de grandes faixas de terra. A geração centralizada, característica das fontes mencionadas, é definida pelo fato de que as unidades geradoras estão distantes dos grandes centros consumidores, o que leva a perdas e a investimentos na transmissão da energia gerada.

Observa-se um esforço mundial para gerar energia elétrica em larga escala, mas de forma a minimizar os diversos tipos de impactos ambientais, o que caracteriza a busca do desenvolvimento sustentável. Neste sentido, surge o conceito de geração distribuída de energia, que consiste na geração de energia elétrica próxima dos centros consumidores, independente da potência gerada, da fonte de energia e da tecnologia utilizada para a obtenção de tal energia. Entretanto, o enfoque atual está no desenvolvimento e na utilização de fontes de energia renovável e de baixo impacto ambiental. Dentre tais tecnologias, uma das que vem ganhando um destaque cada vez maior é a célula fotovoltaica (*World Energy Council, 1993*). A energia solar fotovoltaica tem algumas vantagens por não ser poluente, ser renovável e possuir ótima durabilidade (30 anos). Além disto, os painéis solares são modulares, silenciosos e de fácil instalação, permitindo a sua utilização mesmo em grandes centros. Contudo, a atual tecnologia da célula fotovoltaica apresenta algumas limitações. A conversão da energia solar em elétrica apresenta baixa eficiência. Atualmente, com a tecnologia comercialmente disponível, a eficiência de conversão é em torno de 16% e, portanto, deve-se considerar a área a ser ocupada pelos painéis solares em determinada aplicação.

Outro fator importante é que o custo dos painéis ainda é elevado. Apesar disso, a energia fotovoltaica tem recebido grandes investimentos a nível mundial, tanto do setor público, através de programas de incentivos governamentais, como de empresas privadas que vislumbraram na energia solar fotovoltaica um grande nicho para investimentos. Como consequência

desta política de investimentos na pesquisa e no desenvolvimento dos painéis fotovoltaicos, a sua produção mundial e a sua utilização cresceram expressivamente em todo o mundo, fazendo com que os custos da geração fotovoltaica de energia elétrica apresentassem um decrescimento significativo. Este crescente aumento na utilização da energia solar fotovoltaica se deve aos incentivos governamentais criados nos mais diversos países, que têm como objetivo ampliar a geração de eletricidade através da diversificação de sua matriz energética e da exploração de fontes de geração menos poluentes.

O governo federal brasileiro, seguindo a tendência mundial, lançou importantes programas para a disseminação das energias renováveis nestes últimos anos. Entre os programas desenvolvidos no País merecem destaque o PRODEEM (Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios), o PROINFA (Programa de incentivo as Fontes Alternativas) e o Programa Luz para Todos. Estes programas têm como objetivo minimizar a exclusão elétrica no país e prover, até o ano de 2010, o acesso à luz elétrica à totalidade dos brasileiros que ainda não possuem acesso a esse serviço (Eletrobrás, 2009).

Diferentemente do cenário mundial, onde a maioria dos sistemas fotovoltaicos é conectada à rede elétrica convencional (*on-grid*), no Brasil, os programas governamentais priorizaram a instalação dos sistemas fotovoltaicos em localidades isoladas (*off-grid*) (CRESESB – CEPEL, 2009), com o objetivo de utilizar a energia como vetor de desenvolvimento social e econômico dessas comunidades, facilitando o acesso a serviços de saúde, educação, abastecimento de água e saneamento (Ministério de Minas e Energia, 2005). A maioria dos sistemas existente no Brasil conectada à rede é iniciativa de universidades brasileiras tanto para o desenvolvimento de tecnologia nacional nesta área, como para análise do comportamento desses sistemas conectados à rede de distribuição. Assim, a exemplo dos países citados anteriormente, no Brasil o potencial de geração com sistemas fotovoltaicos também é significativo e deve ser considerado como uma tecnologia potencial para a complementação da matriz energética nacional.

O mapa solarimétrico do Brasil apresenta radiação média (Wh/m^2), e se observam radiações superiores a 4500 Wh/m^2 em todo o território (ANEEL, 2005). Esses índices são suficientes para um bom aproveitamento da energia solar como forma de geração de eletricidade. Entretanto, apesar do Brasil estar localizado em uma zona de insolação bastante elevada, superior à média de países como os Estados Unidos e países da Europa, 4 kWh/m^2, a

energia fotovoltaica ainda não é tão explorada como nestes países.

Historicamente, o baixo interesse na geração de energia elétrica através dos sistemas fotovoltaicos no Brasil é resultante do fato de o país possuir uma grande bacia hidrográfica, propícia à geração através de grandes usinas hidrelétricas. Contudo, este panorama está mudando em função da limitação de áreas disponíveis para a instalação de novas usinas hidroelétricas, como também pelo interesse na diversificação da matriz energética, de forma a tornar o sistema elétrico menos vulnerável a variações climáticas sazonais.

3.1.1. Objetivos

O objetivo da pesquisa é o desenvolvimento de novas estruturas de potência com elevado rendimento para implementação de sistemas de geração fotovoltaica conectada à rede, utilizando-se a técnica de módulos integrados e *multi-string*. Identifica-se que o sistema do tipo módulo integrado é uma tendência futura em sistemas fotovoltaicos conectados à rede, principalmente para aplicações de pequeno porte, como em instalações em áreas urbanas. Em aplicação de maior potência o sistema *multi-string* apresenta-se como uma solução flexível para integração entre diferentes fontes alternativas e a rede elétrica local. Com o desenvolvimento destas metas, espera-se obter um avanço na tecnologia de módulos de potência integrados a painéis solares.

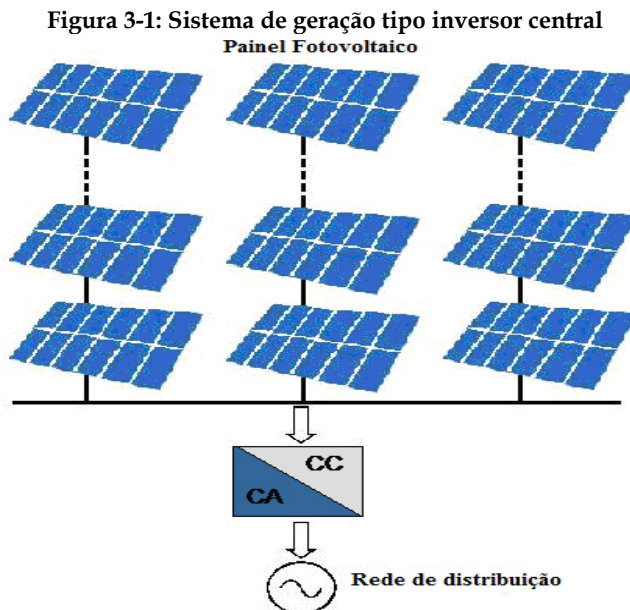
3.1.2. Tecnologias aplicadas em geração distribuída fotovoltaica

Nos sistemas conectados à rede não é necessário o armazenamento de energia em baterias, pois, quando a energia solar está disponível, a interface de potência transfere toda a energia gerada para a rede e quando não há irradiação solar o sistema interrompe a produção. Para a conexão do sistema fotovoltaico ao sistema de distribuição de energia têm-se disponíveis basicamente três diferentes estruturas de potência assim denominadas: sistema tipo inversor central (*Central Inverter*), sistema em cadeias (*Multi-String*) e sistema tipo módulo integrado (*AC Module*) (Kjaer, Pedersen & Blaabjerg, 2005).

A seguir são descritas as características de cada um destes sistemas para a avaliação das vantagens e das desvantagens de cada um, sendo que neste trabalho será focado o desenvolvimento de tecnologia de sistemas do tipo módulo integrado em função das características ora apresentadas.

Sistema tipo inversor central

Este tipo de sistema, apresentado na Figura 3-1, é o mais antigo e caracteriza-se em realizar a associação série de um grande número de painéis fotovoltaicos até atingir o nível de tensão contínua necessária para que um inversor consiga transformar a tensão contínua para alternada e transferir energia para a rede.

Figura 3-1: Sistema de geração tipo inversor central

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

Para que seja possível o fluxo de potência dos painéis para a rede, é necessário que o valor da tensão da associação série dos painéis seja superior à tensão de pico máxima da rede. Também é possível associar painéis em paralelo para aumentar a potência instalada. O principal problema apresentado pelo sistema tipo inversor central é o fato de que se houver o sombreamento parcial de apenas um elemento da cadeia série, toda a cadeia poderá deixar de produzir energia. Também se torna menos efetiva a obtenção do ponto de máxima potência do sistema em função de que este processo será realizado com todo o conjunto em série e não de forma individual em cada painel.

Quando for necessário o isolamento galvânico, o mesmo será obtido com a utilização de transformadores de baixa frequência, os quais

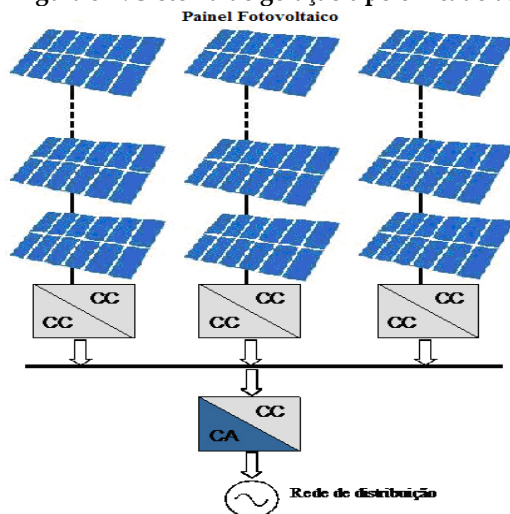
apresentam alto custo e são volumosos.

Sistema tipo múltiplas cadeias

É considerada a tecnologia mais atual em sistemas conectados à rede (Kjaer, Pedersen & Blaabjerg, 2005), e a sua estrutura é mostrada na Figura 3-2.

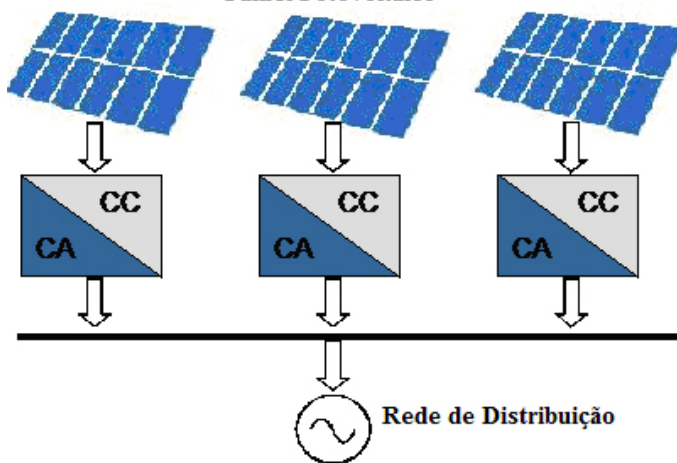
Alguns problemas apresentados pelo sistema tipo inversor central são resolvidos com o sistema em cadeia. No sistema em cadeia não é necessária a conexão de uma grande quantidade de painéis em série, pois se utilizam conversores CC - CC elevadores de tensão, os quais elevam a tensão dos painéis para o nível necessário para o inversor operar. Desta forma, o problema do sombreamento dos painéis fica minimizado e a obtenção do ponto de máxima potência é realizada pelos conversores CC - CC em cada cadeia. Portanto, o ponto de máxima potência do sistema é obtido mais facilmente em função de não operar com uma quantidade elevada de painéis em série. O isolamento galvânico pode ser obtido nos conversores CC - CC com transformadores de alta-frequência, os quais apresentam custo e volume significativamente menores do que os sistemas que operam com a frequência da rede.

Sistema tipo módulo integrado

Figura 3-2: Sistema de geração tipo em cadeias

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

Na tecnologia de módulos integrados, cada painel fotovoltaico é integrado à interface de potência necessária para o processamento da energia gerada e a conexão com a rede, conforme mostra a Figura 3-3. Desta forma, a busca do ponto de máxima potência é individualizada para cada painel. O isolamento galvânico pode ser realizado em alta frequência na conversão CC - CC, como no sistema em cadeia. Este sistema traz como vantagem a grande simplicidade de instalação, pois não é necessária uma estrutura específica para a conexão de cada elemento. Para a expansão do sistema de geração basta a conexão em paralelo de módulos adicionais com a interface integrada. Esta tecnologia é chamada de "*plug and Play*", pois basta conectar o sistema na rede de distribuição e o funcionamento é automático.

Em função destas características, este tipo de sistema é considerado o mais adequado para sistemas de geração distribuída de pequeno porte, como no uso residencial, e é considerada uma tendência futura para sistemas fotovoltaicos conectados à rede (Kjaer, Pedersen & Blaabjerg, 2005). Por esta razão, a pesquisa da UTFPR é focada na tecnologia de módulos integrados para a transferência de energia dos módulos fotovoltaicos para a rede de distribuição.

Figura 3-3: Sistema de geração tipo módulo integrado

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

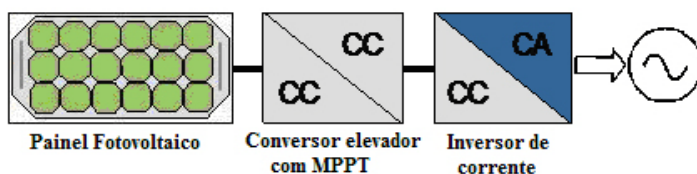
Existem diversos desafios no atendimento destas características de operação, como a etapa de potência com baixa tensão de entrada e elevada

tensão de saída, além de operação em baixa potência, pois tais condições dificultam de forma significativa a obtenção de rendimento elevado na etapa de potência.

Alguns trabalhos recentes mostram implementações de módulos integrados com rendimentos abaixo de 90% (Kasa & Lida, 2005), (Jain & Argawal, 2007), (Shimizu, Wada & Nakamura, 2002), (Kajaer & Blaabjer, 2003). Em se tratando de uma aplicação fotovoltaica, onde o custo de aquisição da fonte geradora é elevado, seria adequado operar com rendimento mais elevado do que o nível apresentado. O desenvolvimento de topologias que permitam obter a elevação deste nível de rendimento é um dos pontos onde se espera obter contribuições neste trabalho.

O custo da etapa de potência está diretamente relacionado com a complexidade da estrutura utilizada, principalmente em sistemas de baixa potência. A implementação mais usual de módulos integrados utiliza dois estágios de processamento de potência, ou seja, um conversor CC - CC elevador de tensão e um inversor, conforme apresentado na Figura 3-4.

Esta estrutura de potência é similar à etapa de conversão de uma cadeia do sistema apresentado na Figura 3-2, diferindo apenas que, na aplicação da Figura 3-4, o nível de potência envolvido é baixo, pois a etapa de potência é dedicada para apenas um painel.

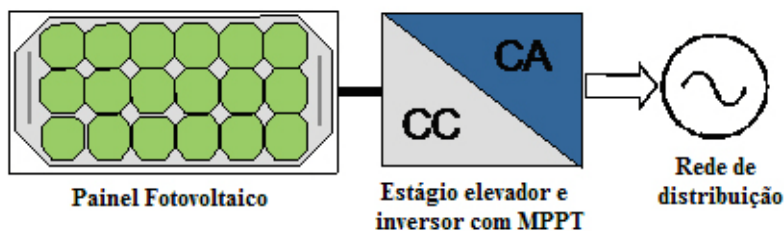
Figura 3-4: Sistema tipo módulo integrado composto por dois estágios de processamento de energia

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

Embora esta estrutura faça o processamento necessário, ela não se constitui na configuração mais adequada para sistemas do tipo módulo integrado, haja vista que o fato de ter dois estágios de processamento em série resulta na redução do rendimento global. Também a complexidade e o número de componentes utilizados são elevados, resultando em aumento de custos. Na etapa de inversão para conexão com a rede, o tipo de controle utilizado é desenvolvido por uma malha de controle de corrente com velocidade elevada, o que requer um processador de alto desempenho para

poder controlar o inversor. Esta característica do controle também aumenta custos por exigir um processador com capacidade de cálculo elevada. Portanto, embora a estrutura de dois estágios possa ser interessante para o sistema tipo cadeia, que opera com potência elevada, não é a mais adequada para o sistema do tipo módulo integrado, que opera com baixa potência.

Recentemente têm sido desenvolvidas algumas estruturas de estágio único de processamento de energia, conforme demonstradas na Figura 3-5, as quais permitem a redução da complexidade da etapa de potência e também das questões envolvendo o controle do inversor (Kasa & Lida, 2005), (Jain & Argawal, 2007), (Shimizu, Wada & Nakamura, 2002), (Kajaer & Blaabjer, 2003). Desta forma, toda a funcionalidade da etapa de potência é desenvolvida em uma única estrutura simples, mantendo-se, porém, a qualidade no processamento da energia.

Portanto, verifica-se que as estruturas de estágio único são as que se apresentam como as mais promissoras para o desenvolvimento de sistemas tipo módulo integrado. Todavia, os níveis de eficiência (abaixo de 90%) apresentados pelas estruturas já propostas na literatura (Kasa & Lida, 2005), (Jain & Argawal, 2007), (Shimizu, Wada & Nakamura, 2002), (Kajaer & Blaabjer, 2003) ainda não atingiram um nível de rendimento apropriado para aplicações de geração fotovoltaica. Verifica-se que existem diversas estruturas de conversores estáticos e técnicas recentes no processamento eletrônico da energia que podem ser testados em topologias de estágio único, buscando manter a simplicidade da estrutura de potência e, principalmente, procurando obter uma elevação no rendimento de sistemas conectados à rede utilizando a tecnologia de módulos integrados.

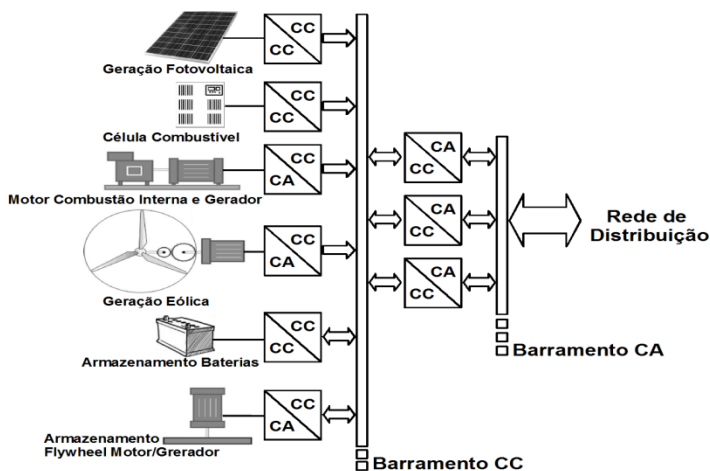
Figura 3-5: Sistema tipo módulo integrado composto por um único estágio de processamento de energia

Fonte: Imagem elaborada pelos autores.

3.2. RESULTADOS

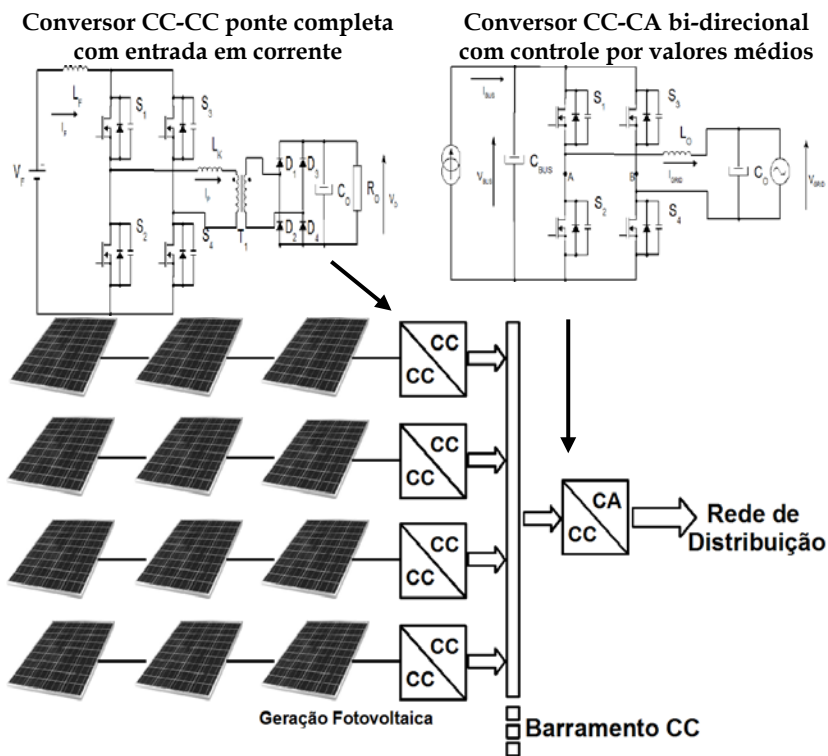
O desenvolvimento de conversores CC - CC aplicados ao processamento eletrônico está, atualmente, focado em duas linhas principais:

- em cadeia ou *Multi-String* conectado à rede e;
- em módulos CA individuais de baixo custo.

Os conversores aplicados à configuração *Multi-String* permitem que diversas fontes possam ser conectadas ao barramento CC único, conforme apresentado na Figura 3-6. Essa flexibilidade permite a utilização da estrutura de conversão existente para o aproveitamento de múltiplas fontes de energia.

Figura 3-6: Sistema tipo cadeia interligando diversas fontes alternativas à rede.

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

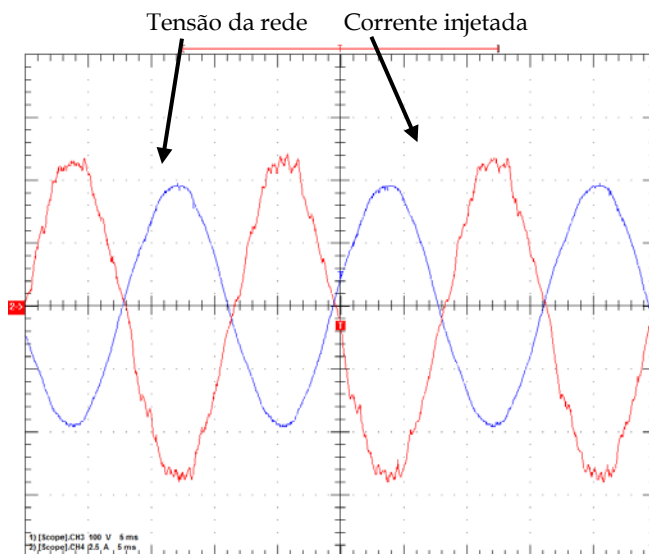
A Figura 3-7 apresenta as topologias de conversores estáticos aplicados. O controle dos conversores é feito de forma digital, através de um processador digital de sinal (DSP). Os conversores CC - CC conectados diretamente às fontes de energia têm o papel de processar a energia proveniente dos painéis fotovoltaicos (porém, não limitada a esta) e convertê-la em um nível CC presente no *link* CC. Este é um conversor unidirecional, pois não é desejável que a energia do *link* CC retorne para o painel.

Figura 3-7: Detalhamento do sistema *Multi-String* em desenvolvimento.

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

A característica de entrada em fonte de corrente (representada pelo indutor Lf) é desejável para evitar que o conversor drene corrente com níveis de ondulação de corrente que prejudiquem a operação dos painéis. A existência de um conversor CC - CC para cada tipo de fonte permite que ele seja projetado para aproveitar, de forma otimizada, o potencial dos diversos tipos de fonte alternativa. Em painéis fotovoltaicos, por exemplo, o conversor ajusta seus parâmetros para procurar o ponto de operação de máxima transferência de potência (Gules et al, 2008). O conversor CC - CA ou inversor deve ser capaz de processar toda a energia proveniente de todas as fontes conectadas ao barramento e entregá-la à rede da concessionária com o mínimo de conteúdo harmônico, devendo, a corrente de saída, ter a forma senoidal. O conversor deve também prevenir o fenômeno do *islanding,* que pode ocorrer quando a rede proveniente da

concessionária é desenergizada, mas o inversor continua em funcionamento e tenta fornecer toda a energia do sistema. Tal comportamento, além de sobrecarregar o inversor, constitui-se em fonte de risco para a operação das instalações às quais este está conectado.

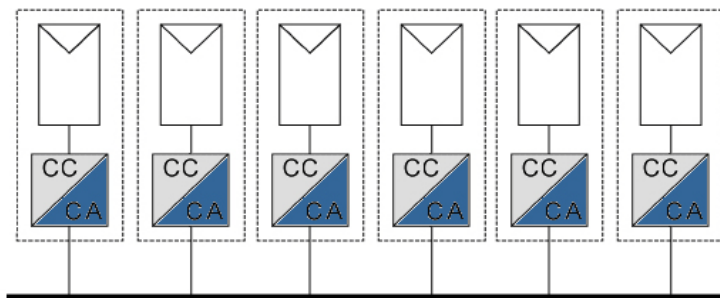
Os estudos de módulos integrados, conforme a Figura 3-8, estão focados no desenvolvimento de conversores CC - CA que atendam aos requisitos do projeto. Entretanto, verifica-se que a tecnologia atual de sistemas tipo módulo integrado ainda não está consolidada, havendo algumas dificuldades a serem superadas para tornar esta tecnologia viável.

Figura 3-8: Resultado experimental: Corrente injetada na rede de distribuição pela estrutura em cadeia a partir de uma fonte CC.

Obs: 100 V/div, 2,5 A/div, 5 ms/div.
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

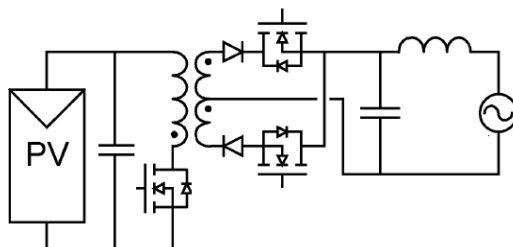
Os estudos de módulos integrados, conforme a Figura 3-9, estão focados no desenvolvimento de conversores CC - CA que atendam aos requisitos do projeto. Entretanto, verifica-se que a tecnologia atual de sistemas tipo módulo integrado ainda não está consolidada, havendo algumas dificuldades a serem superadas para tornar esta tecnologia viável.

Para a etapa de potência a ser utilizada em uma aplicação de módulos integrados, as principais características de operação desejadas são:

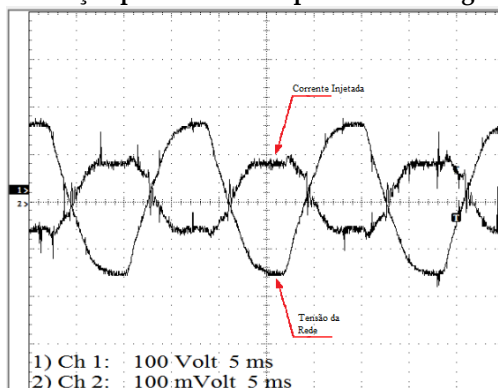
1) apresentar elevado ganho de tensão. Para injetar energia na rede deve-se ter a geração de uma tensão de saída do conversor superior à tensão de pico da rede, a partir de um valor baixo de tensão CC do painel fotovoltaico (15 V);
2) operar com baixa potência (Po < 300 W), sendo que a etapa de potência será dedicada para apenas um ou dois módulos fotovoltaicos;
3) apresentar custo reduzido. Tem-se como referência que o custo da etapa de potência para sistemas conectados à rede deva estar limitada em torno de 20% do custo total do painel fotovoltaico;
4) o rendimento global da estrutura deve ser elevado. Como o custo da energia fotovoltaica é alto, deve-se buscar aperfeiçoar o rendimento da estrutura, minimizando as perdas no processamento da energia gerada;
5) cada módulo deve operar de forma independente, porém, também deve responder a um sistema de gerenciamento do conjunto de geração;
6) operar em condições ambientais mais severas, pois a etapa de potência será instalada junto com cada módulo fotovoltaico, os quais estão sujeitos a condições de operação adversas.

Figura 3-9: Sistemas tipo módulo integrado operando paralelamente.

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

Um dos conversores em estudo é apresentado na Figura 3-10, com base na estrutura proposta por Shimizu, Wada & Nakamura, (2002). Pode-se notar que o conversor processa a energia proveniente do painel e a entrega diretamente à rede elétrica. A utilização de um transformador garante a isolação galvânica entre os painéis fotovoltaicos e a rede elétrica. O desenvolvimento desta topologia concentra-se no desenvolvimento de técnicas de modulação e controle analógico e digital com o objetivo de reduzir as perdas, o volume e o custo do conversor.

Figura 3-10: Detalhamento do sistema tipo módulo integrado em desenvolvimento.

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

A Figura 3-11 apresenta o resultado experimental obtido com a implementação do protótipo do circuito apresentado na Figura 3-10, operando com uma tensão de entrada contínua igual a 12 V, uma potência de saída igual a 100 W e uma tensão na rede de distribuição igual a 127 Vrms.

Figura 3-11: Resultado experimental: Corrente injetada na rede de distribuição pela estrutura tipo módulo integrado.

Obs: 100 V/div, 1 A/div, 5 ms/div

3.3. CONCLUSÕES

Este artigo apresentou o trabalho da UTFPR no desenvolvimento de conversores CC - CC e CC - CA para operação em cadeia e módulos integrados individuais para a conexão de painéis fotovoltaicos à rede elétrica residencial, comercial ou industrial. O trabalho encontra-se na fase de estudo, implementação e testes das melhores opções de conversores que possam atender aos requisitos de alto rendimento e custo reduzido exigidos. A transferência desta tecnologia para as indústrias locais, além de poder viabilizar economicamente a aplicação destes módulos, permite que os equipamentos sejam produzidos com especificações próprias, de acordo com as necessidades do Brasil, sendo que os equipamentos utilizados para geração distribuída com painéis fotovoltaicos dependem da importação de outros países. Portanto, o desenvolvimento deste trabalho pela UTFPR - Curitiba busca, de forma mais ampla, apresentar soluções para aumentar a viabilidade da utilização de sistemas de geração distribuída por meio do desenvolvimento de novas tecnologias que aumentem o desempenho destes sistemas, focando principalmente no desenvolvimento de algoritmos de busca da máxima potência, proteções para condições de "*islanding*" e desenvolvimento de interfaces de comunicação para disponibilização das informações do sistema de geração, tais como tensão, corrente, potência e energia geradas.

3.4. REFERÊNCIAS

ANEEL, **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, 2ª ed. Brasília, 2005.

CRESESB – CEPEL, "**Energia Solar e Eólica no Brasil - Projetos Implementados**", 2009.

ELETROBRÁS, **"Programa Luz para Todos".** Disponível em: <http://www.eletrobras.gov.br/ELB/data/Pages/LUMIS32AB99AAPTBRNN.htm>. Acesso em 01/07/2009.

EMERGING ENERGY RESEARCH. Disponível em: <http://www.emerging-energy.com/user/category_docs.aspx?l1=2&catid=test1102483685&docid=/user/test1102483685_reg/EERru3Q2007RPG_CPG.pdf&cattype=AdvisoryServices>. Acesso em 01 jul. 2009.

GULES R., PACHECO J. P., HEY H. L. e IMHOFF J. "**A Maximum Power Point Tracking System with Parallel Connection for PV Stand-Alone Applications**", IEEE Transaction on Industrial Electronics, Vol. 55, No. 7,

July 2008, pp 2674-2682.

JAIN S. and AGARWAL V., "**A Single-Stage Grid Connected Inverter Topology for Solar PV Systems with Maximum Power Point Tracking**", IEEE Trans. on Power Electronics, Vol. 22, No. 5, 2007

KASA N. e LIDA T., "**Flyback Inverter Controlled by Sensorless Current MPPT for Photovoltaic Power System**", IEEE Trans. on Industrial Electronics, VOL. 52, NO. 4, AUGUST 2005

KJAER, S. B. e BLAABJERG F., "**Design optimization of a single phase inverter for photovoltaic applications**," in Proc. IEEE PESC' 03, vol. 3, 2003, pp. 1183–1190.

KJAER S. B., PEDERSEN J. K. e BLAABJERG F., " **A Review of Single-Phase Grid-Connected Inverters for Photovoltaic Modules**", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 41, No. 5, September/October 2005, pp. 1292-1306.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA **Programa Luz para Todos.** Disponível em: <www.mme.gov.br>, 2005.

SHIMIZU T., WADA K., e NAKAMURA N., "**A flyback-type single phase utility interactive inverter with low-frequency ripple current reduction on the DC input for an AC photovoltaic module system**," in Proc. IEEE PESC ' 02, vol. 3, 2002, pp. 1483–1488.

WORLD ENERGY COUNCIL, "**Renewable Energy Resources: Opportunities and Constraints, 1990-2020**," 1993

II

BIODIESEL

4

PROJETO PARANÁ BIODIESEL

Thulio Cícero Guimarães Pereira, Antonio Luiz Soares, Noel Massinhan Levy, Paulo Raffael Marozinski, F. J. A. de Oliveira & Richardson de Souza.

RESUMO

Este capítulo apresenta as pesquisas realizadas no âmbito do Projeto Paraná Biodiesel, promovido pelo Governo do Estado e desenvolvido por um grupo de trabalho interinstitucional especializado, liderado pela Copel. O projeto tem por objetivo pesquisar, desenvolver e implantar unidades de produção de biodiesel a serem gerenciadas em parceria com cooperativas de pequenos agricultores do Paraná. Inicialmente, é apresentado um breve histórico do projeto, seus principais desafios e definições e, na sequência, a metodologia utilizada nos estudos e as principais características estruturais do projeto. Finalmente, são relatados os principais resultados do projeto alcançados até julho de 2009. Basicamente, pretende-se implantar a fábrica de biodiesel num complexo agroindustrial a ser formado pelas cooperativas da região que irão operar, produzir e comercializar os produtos produzidos nas suas unidades fabris, sendo o biodiesel resultante destinado para o consumo dos próprios cooperados. Para a Copel, o projeto constitui-se numa forma de entrar num novo mercado de energia, participando da corrida disputada por grandes empresas de energia nacionais e internacionais em busca da utilização da biomassa como fonte renovável de energia. Constitui-se também em uma boa oportunidade de aumentar a sua integração com a agricultura, principal atividade econômica do Estado, e ampliar a sinergia da Companhia com o importante segmento social formado pela agricultura familiar.

Palavras-chave: energia, biomassa, biodiesel, agricultura familiar, ração, cooperativa.

4.1. INTRODUÇÃO

Em novembro de 2003, o Governo do Estado do Paraná criou, através do Decreto nº 2101, o Programa Paranaense de Bioenergia (PR-BIOENERGIA), atribuindo sua gestão e execução à Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento - SEAB e à Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior – SETI. O programa tem por objetivo *"gerir e fomentar ações de pesquisa, desenvolvimento, aplicações e uso de biomassa no território paranaense, bem como implantar* [...] *o biodiesel como um biocombustível adicional à matriz energética"* (Paraná, 2003). Entre os resultados e indicativos dos estudos realizados, em julho de 2007, foi criado o Projeto Paraná Biodiesel (PPB), com o objetivo de pesquisar, desenvolver e implantar unidades de produção de biodiesel a partir de núcleos organizados de pequenos agricultores do segmento da agricultura familiar, nas regiões consideradas socialmente vulneráveis.

O projeto teve início a partir da constituição de um grupo de trabalho interinstitucional que, sob a liderança da Copel, integrou diversos pesquisadores das seguintes instituições: Instituto Agronômico do Paraná – Iapar, o Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural – Emater, o Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar, o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – Lactec, a Universidade Federal do Paraná - UFPR e a UTFPR, conforme descrito na Tabela 4-1.

Tabela 4-1: Grupo de trabalho interinstitucional do Projeto Paraná Biodiesel

Nome	Título	Instituição	Área
Aníbal S Rodrigues	Dr.	Seti	Meio-Ambiente
Antoninho C. Maurina	Engº.	Emater	Agronomia
Antonio Luiz Soares	Esp.	Copel	Mecânica
Arnaldo Colozzi Filho	Dr.	Iapar	Agronomia
Bill Jorge Costa	Dr.	Tecpar	Materiais
Francisco J. A. de Oliveira	Me.	Copel	Eng. Elétrica
Helena Maria Wilhelm	Dr.	Lactec	Química
José Carlos Laurindo	Me.	Tecpar	Mecânica
Luiz Pereira Ramos	Dr.	UFPR	Química
Noel Massinhan Levy	Dr.	Copel	Química
Papa Matar Ndiaye	Dr.	UFPR	Química
Pedro R. da Costa Neto	Dr.	UTFPR	Química
Richardson de Souza	Esp.	Seab	Agronomia
Ruy Seiji Yamaoka	Ms.	Iapar	Agronomia
Thulio Cícero G.. Pereira.	Dr.	Copel/UTFPR	Finanças e Sociologia

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Controlada pelo Governo do Estado do Paraná, a Copel foi designada para a coordenação executiva do projeto por ser especializada no setor de energia, explorando tanto a energia elétrica como combustíveis – p. ex. gás natural, e tem interesse estratégico na exploração de outras fontes renováveis de energia para diversificar sua matriz energética e de lucratividade. Desde a segunda crise do petróleo, em 1979, o Estatuto Social da Copel, em seu artigo 1º, determina que a empresa tem por missão:

> *"[...] a) pesquisar e estudar [...] quaisquer fontes de energia; b) pesquisar, estudar, planejar, construir e explorar a produção, a transformação, o transporte, o armazenamento, a distribuição e o comércio de energia, em qualquer de suas formas, principalmente a elétrica, de combustíveis e de matérias-primas energéticas [...]" (Copel, 2010).*

Também nesse mesmo estatuto, no artigo 26, encontra-se a determinação para desenvolver atividades de:

> *"[...] II coordenar e promover os estudos e a implementação de oportunidades de novos negócios [...] alinhadas às estratégias da Companhia [...] e III coordenar e fomentar a pesquisa e o desenvolvimento (P&D) em todas as áreas da Companhia e o desenvolvimento de projetos na área de tecnologias não convencionais e fontes alternativas de energia" (Copel, 2003).*

Também nas suas diretrizes estratégicas, a Copel destaca entre os seus objetivos as atividades de pesquisa de *"novas tecnologias no setor energético em geral, dando ênfase à pesquisa e ao desenvolvimento de fontes geradoras não poluentes e renováveis" (Copel, 2008).* Ressalte-se que, desde 1998, a empresa já atua na área de combustíveis, através da Companhia Paranaense de Gás – Compagas, empresa da qual a Copel é acionista majoritária.

> *"A Compagas iniciou suas atividades em outubro de 1998, distribuindo gás de refinaria a indústrias de Curitiba, Araucária e Campo Largo. Em março de 2000, a empresa passou a ser a primeira distribuidora a fornecer gás natural aos seus clientes, com a inauguração do ramal sul do GASBOL, gasoduto Bolívia – Brasil* [e que] *trabalha com quatro segmentos: GNR (Gás Natural Residencial)* [...] *GNI (Gás Natural Industrial)* [...] *GNC (Gás Natural Comercial)* [...] *GNV (Gás Natural Veicular)* [...] *fornece gás para a Usina Termelétrica (UEG) de Araucária e para muitas outras indústrias alimentícias, siderúrgicas, madeireiras, ceramistas, bebidas, químicas, entre outros. Empresa de economia mista, tem como acionista majoritária a Companhia Paranaense de Energia - Copel com 51%, a Gaspetro, com 24,5% e a Mitsui Gás e Energia do*

Brasil, com 24,5% das ações." (Compagas, 2009).

Para o governo estadual, a entrada da Copel no setor de biocombustíveis é considerada como um importante meio para fomentar o desenvolvimento e fortalecimento da agricultura, principal atividade econômica do Estado. O projeto é considerado como um instrumento para incentivar a integração da agricultura com a indústria, desenvolver a produção de alimentos e energia e fortalecer a agricultura familiar.

Pela administração da Copel, o projeto foi considerado como uma boa oportunidade para se iniciar os estudos e proceder à avaliação de um novo mercado de produtos energéticos em desenvolvimento no Brasil e no mundo. Ou, seja, um bom momento para entrar na corrida para utilização da biomassa como fonte de energia, disputada por grandes empresas que atuam no mercado nacional e internacional. Também foi considerada a grande densidade socioeconômica da proposta, haja vista que a mobilização de pequenos agricultores rurais constituía-se numa excelente oportunidade de aumentar a sinergia da Companhia com esse importante segmento da sociedade paranaense.

Ainda em 2007 foram iniciados os trabalhos de estudo para a fábrica piloto de biodiesel com capacidade inferior a 10.000 litros por dia. Em outubro desse mesmo ano, os estudos realizados indicaram que o projeto deveria ser desenvolvido e implantado em associação com cooperativas de pequenos agricultores da Região Sudoeste do Estado do Paraná – ver Figura **4-1**.

No início de 2008, o grupo de trabalho definiu que a produção de biodiesel seria inserida num complexo agroindustrial de pequeno porte —— produtor de ração, leite e derivados, óleos vegetais, proteína texturizada de soja (PTS) —— ao qual seriam agregados novos produtos como as gomas e lecitina, biodiesel, glicerina, sabões e detergentes. Os agricultores forneceriam a soja e o milho e consumiriam os produtos gerados pela unidade agroindustrial.

A partir de março de 2008, foram iniciados tanto os trabalhos de estudo e pesquisa para desenvolvimento do arranjo produtivo das unidades familiares, estimada em aproximadamente 3.500 pequenos produtores rurais, como também os estudos para o desenvolvimento de cooperativas e associações dos produtores. Naquele mesmo ano, o Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social - Ipardes passou a integrar esse grupo de trabalho e realizou uma pesquisa socioeconômica estruturada sobre a

região escolhida para o desenvolvimento do projeto. A pesquisa demonstrou que tal região reunia as principais condições objetivas para a implantação do projeto, tais como tradição histórica de associativismo dos pequenos agricultores, abundância de matérias-primas, insumos e amplo mercado consumidor para a ração e biodiesel produzidos no projeto, bem como outras vantagens descritas em Ipardes, 2008.

Figura 4-1: Região Sudoeste do Paraná: base do projeto

Fonte: Imagem formatada pelos autores com base em http://maps.google.com (2009).

Finalmente, é importante destacar que os estudos só foram possíveis devido à firme determinação do Governo do Estado, fato que possibilitou o envolvimento direto e eficaz dos mais diversos setores da administração pública estadual.

4.2. OS DESAFIOS DO PROJETO

Os estudos indicaram que uma das principais dificuldades para a implantação do projeto consistia no fato de os investimentos, os custos e as despesas fixas não terem variação linear com a relação à capacidade instalada e, consequentemente, o projeto ter suas chances de sucesso em

proporção direta ao tamanho da sua planta. Segundo os especialistas, nos moldes convencionais, uma planta de biodiesel começa a ser viável a partir de uma capacidade de 150.000 litros por dia. Para viabilizar uma escala reduzida de produção verificou-se que era fundamental a inserção do projeto num complexo agroindustrial, onde o biodiesel seria apenas um produto residual, ou seja, mais uma opção numa carteira de produtos.

Outro grande problema era como a Copel, uma sociedade anônima, entraria no projeto sem ter envolvimento societário com as demais atividades do complexo agroindustrial controlado no sistema cooperativo. Do ponto de vista estratégico, a atividade em conjunto era fundamental para garantir a viabilidade econômica do projeto, mitigar os riscos inerentes ao mercado agroindustrial e garantir o suprimento de matérias-primas oleaginosas.

Com relação ao suprimento de insumos, surgiu uma outra questão crucial relativamente à definição da oleaginosa que seria utilizada para alimentar o processo. Os estudos indicaram que, inicialmente, o projeto deveria ser baseado na soja, pela sua abundante oferta no Paraná. Contudo, a soja carrega consigo problemas delicados e de difícil solução como, por exemplo, ser uma "*commodity*" e, por isso, sujeita às flutuações de preço no mercado internacional, à margem muito reduzida no processo de esmagamento e ao mercado oligopolizado.

Na área tributária, o grande problema a ser enfrentado era a questão da novidade do produto no mercado brasileiro, cujas políticas públicas de incentivo e desoneração tributária ainda não tinham tido o tempo necessário para amadurecerem. Os órgãos públicos encarregados da gestão tributária ainda não conheciam suficientemente o produto para poder estruturar e normatizar os procedimentos tributários necessários de forma eficaz.

Havia ainda outros desafios importantes para o sucesso do empreendimento, quais sejam: (1) as definições para a estrutura do projeto; (2) definições e formatação física das plantas; (3) escolha entre as diversas rotas tecnológicas disponíveis; (4) o equacionamento das questões ambientais vinculadas ao uso de recursos naturais como lenha e água; (5) a utilização do metanol no processo; (6) a destinação correta da glicerina; e (7) o tratamento de efluentes. A questão ambiental é apresentada em detalhes nos próximos capítulos.

Considerada como uma das mais importantes fontes de energia "*limpa*"

e "*renovável*", o biodiesel possui características técnicas e químicas que o tornam um combustível muito interessante para a substituição do óleo diesel. Sua fabricação depende da regulação promovida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, o que exige do projeto procedimentos específicos para sua implantação, operação, comercialização e controle de qualidade, conforme suas principais resoluções normativas — ANP nº 12/2007, nº 18/2007, nº 02/2008, nº 07/2008; nº 25/2008 — e da Portaria nº 255/2003. Neste cenário, um outro grande desafio é a estruturação da oferta de assistência técnica para os consumidores do combustível, principalmente na fase inicial da implantação do projeto.

Finalmente, os estudos prosseguiram no sentido de oferecer propostas de soluções viáveis para as questões institucionais, corporativas, tecnológicas e operacionais, visando responder do modo mais adequado possível às expectativas de sucesso do projeto, o qual deverá fundamentalmente promover o aumento da renda da agricultura familiar e o desenvolvimento regional.

4.3. METODOLOGIA

A partir dos estudos, foram compilados dados de diferentes fontes para estruturar o projeto com viabilidade técnica, especificações, metodologia, equipamentos e maquinários. Em seguida, foram iniciados os estudos para a estruturação societária, do arcabouço legal tributário, e da análise econômico-financeira, cujos resultados serão apresentados nos próximos capítulos.

Para a modelagem do balanço de massa utilizou-se, por princípio, o cálculo estequiométrico, a partir das especificações para biodiesel estabelecidas na Resolução ANP nº 7, de março de 2008. Para as matérias-primas e insumos foram utilizadas as especificações estabelecidas em Brasil (1993), Brasil (2006), CEPEA (2008), BM&F (2008), Abiove (2008) e Aboissa (2008) e Paraná (2008), conforme apresentado na Tabela 4-2.

Para a modelagem econômico-financeira definiu-se que os cálculos seriam realizados tomando-se por base o processo mais utilizado no Brasil, ou seja, a transesterificação do óleo vegetal pela rota metílica, utilizando o método de purificação via úmida. Em seguida, foram realizados estudos para definir as principais variáveis da equação de cálculo e quais fontes de informações básicas seriam utilizadas para modelagem e alimentação do sistema. Dos estudos anteriores concluiu-se que o projeto teria um

horizonte de 20 anos, com o início das operações em janeiro do ano seguinte ao término das pesquisas.

Tabela 4-2: Especificações Técnicas

Produto	Umidade	Impurezas	Óleo	Outros	
Grãos de soja beneficiados	14,00%	2,00%	18,50%		
Óleo de soja degomado	0,20%	0,10%		1,99%	Acidez
Farelo de soja	12,00%		1,00%	46,00%	Proteína
Milho	14,00%	2,00%	4,80%		

Fontes: Brasil (1993), Brasil (2006), CEPEA (2008), BM&F (2008) e Abiove (2008), Aboissa (2008), Paraná 2008.

Para as projeções de preços das matérias-primas, utilizou-se como ponto de partida o referencial metodológico para cálculo do custo do óleo diesel e do biodiesel apresentado no *Plano decenal de expansão de energia: 2007/2016* (Brasil, 2007, p 662-680), e no PDE (2008/2017) (Brasil, 2008, p.32-57), publicado pelo Ministério de Minas e Energia. Como referência para projeções dos preços, utilizou-se a base de dados do Departamento de Agricultura dos EUA (*United States Department of Agriculture – USDA*) publicado em 2008 e 2009 (USDA 2008 e 2009), e as informações publicadas pelo Departamento de Energia dos EUA (*United States Department of Energy – DOE*) também publicados em 2008 e 2009 (DOE/IEA 2008 e 2009), calculando-se os preços para a base na cidade de Francisco Beltrão – Paraná, que é considerada o centro sociopolítico e econômico da região Sudoeste do Paraná.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A construção de uma planta de produção de biodiesel em pequena escala foi submetida a várias análises e considerações pelo grupo de trabalho, por diversos fornecedores de equipamentos e por consultores especializados.

Os estudos indicaram que para suprir a demanda por oleaginosas, o projeto deverá direcionar recursos para pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas à soja como, por exemplo, o girassol, a canola, o pinhão manso, o crambe (ver Guirra, 2009), dentre outras. Para explorar estas possibilidades já estão em andamento várias pesquisas e ações da Seab /

Emater / Iapar junto aos agricultores do Paraná e na região em pauta, nas áreas de melhoramento genético, novas técnicas de cultivo e procedimentos de incentivo à diversificação das culturas, assistência técnica e mecanismos de comercialização e industrialização da produção.

4.4.1. Balanço de massa

Definida a soja como a principal matéria-prima oleaginosa, pesquisadores da Copel elaboraram o balanço de massa detalhado de toda a cadeia produtiva, desde a recepção de grãos, secagem e armazenagem, até a produção do biodiesel, passando pelo esmagamento da soja e de seus respectivos subprodutos. Concebido em planilhas eletrônicas, o sistema de cálculo criado permite simular resultados a partir de alterações em suas variáveis, como por exemplo, nos percentuais de perdas e resíduos nos processos, porcentagem de eficiência na conversão dos ácidos graxos em ésteres, entre outros. Os resultados obtidos pelo balanço de massa propiciaram um conhecimento pormenorizado de todos os processos unitários envolvendo as diversas unidades e subunidades. Com ele foi possível estabelecer as proporções entre matéria-prima, reagentes e as respectivas quantidades envolvidas, bem como a quantidade de cada um dos produtos e subprodutos e demais dados pertinentes.

As etapas consideradas no balanço de massa foram as seguintes: (1) beneficiamento da soja (peneira / limpeza e secagem na recepção); (2) armazenagem silo pulmão; (3) perda de massa na extrusão; (4) prensagem da soja (ajuste de umidade na saída da torta de soja); (5) fábrica de ração animal; (6) degomagem / secagem do óleo vegetal bruto; (7) neutralização do óleo vegetal degomado; (8) lavagem / secagem do óleo vegetal degomado; (9) transesterificação / esterificação do biodiesel; (10) recuperação do metanol em excesso (destilação fracionada); (11) concentração / destilação da glicerina; (12) neutralização / lavagem do biodiesel; (13) secagem / refino do biodiesel.

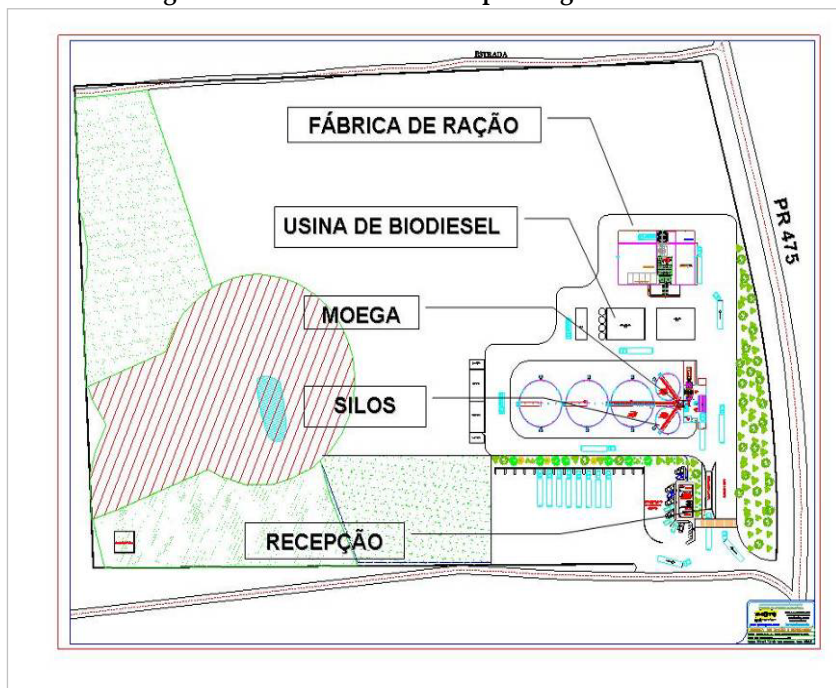
O balanço de massa será apresentado em detalhes nos próximos capítulos, abordando os aspectos metodológicos e operacionais utilizados no sistema.

4.4.2. Estruturação física do empreendimento

Com o conhecimento pormenorizado de cada etapa do processo produtivo, foi possível propor uma estrutura tecnicamente viável com maiores chances de sucesso, para ser, então, avaliada, do ponto de vista econômico-financeiro. Para a proposição da estrutura física para a planta de

produção foi necessário pesquisar em profundidade as opções tecnológicas disponíveis no mercado, tanto para os sistemas de extração do óleo dos grãos de soja, como as rotas tecnológicas para produção do biodiesel, para escolher entre a via da esterificação ou da transesterificação dos triacilglicerídeos.

Com base nessas considerações propôs-se uma planta que, além de considerar a fabricação de biodiesel, deverá também levar em conta toda a cadeia de produção, de modo que os diversos produtos obtidos contribuíssem para a viabilidade técnica e econômico-financeira do empreendimento, conforme representado na Figura 4-2.

Figura 4-2: Planta baixa do complexo agroindustrial.

Fonte: Imagem elaborada pelos autores.

A planta deverá contar com (1) vias internas para deslocamentos de veículos de cargas e pessoas; (2) unidade de recepção de matéria prima e insumos e de expedição de produtos acabados (torta, ração, biodiesel, etc.) composta de: balança rodoviária e uma pequena construção em alvenaria; uma unidade de descarregamento de grãos (moega); (3) unidade de

limpeza, secagem e armazenagem de grãos; (4) unidade de extração de óleo de grãos de oleaginosas acoplada a uma subunidade de degomagem do óleo vegetal bruto, onde ocorre a retirada dos fosfatídeos ou lecitina e uma unidade de silo para armazenamento da torta de oleaginosa; (5) unidade de fábrica de ração com subunidades de embalagem e expedição de ração embalada e a granel; (6) unidade de fabricação do biodiesel acoplada a uma subunidade de tratamento do óleo degomado e a (6) uma unidade de tratamento de efluentes, no caso de ser utilizada a tecnologia convencional de transesterificação e subunidade de concentração/destilação da glicerina.Também foi considerada a incorporação de um (7) pequeno laboratório de ensaios e/ou controle de qualidade; (8) parque de estocagem com tanques para depósito de insumos químicos (álcool etílico, álcool metílico) e dos produtos (óleo vegetal, biodiesel e glicerina); (9) pontos de abastecimento de biodiesel; e (10) unidade de utilidades (caldeira/vaporizador; ar comprimido; etc.); (11) unidade de produção de energia elétrica a partir da combustão do biodiesel, cujo uso será facultativa no horário de ponta de carga que ocorre entre 18:00 horas e 20:00 horas, com a instalação de um motor (de combustão estacionária) acoplado a um gerador de tamanho compatível com o consumo da planta.

A Figura 4-3 apresenta a estrutura técnica detalhada do projeto, destacando os limites do investimento de responsabilidade da Copel.

Figura 4-3: Estrutura técnica do projeto

Fonte: Imagem elaborada pelos autores.

4.4.3. Aspectos institucionais, tributários e de políticas públicas

Os estudos realizados indicaram que a configuração institucional com maiores chances de sucesso deveria incorporar diversos agentes públicos e privados. Cada instituição terá as seguintes atribuições:

Cooperativa Âncora: formada pela integração em seu corpo social das cooperativas de produtores rurais de grãos, criadores de aves e de suínos, produtores de leite e processadores de laticínios. A cooperativa terá por função administrar e operar o complexo agroindustrial. Produzirá e distribuirá para seus associados a ração e o biodiesel, gerenciará as operações de fornecimento de insumos agrícolas para o plantio e colheita da safra e administrará as operações de abate e processamento de carne e laticínios. Finalmente, promoverá a comercialização dos produtos finais.

Copel: terá por função a aquisição da fábrica de biodiesel como investimento em pesquisa e desenvolvimento de novos negócios e arrendará a fábrica para a Cooperativa Âncora por um preço simbólico. Promoverá e participará das atividades de gestão, operação, pesquisa e coletas de dados de todas as atividades do complexo agroindustrial.

Prefeitura Municipal: promoverá a aquisição do terreno, da fábrica de ração e da infraestrutura necessária (terraplanagem, água, energia elétrica, vias de acesso) para posterior arrendamento, por preço simbólico, para a Cooperativa Âncora.

SEAB: promoverá a coordenação política e institucional do projeto e sua integração com prefeituras, órgãos do Estado e os diversos programas federais e estaduais de fomento à agricultura familiar e o biodiesel. Também promoverá a articulação do projeto com os principais agentes de fomento à agricultura, tais como o Banco do Brasil, Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul - BRDE -, Ministério do Desenvolvimento Agrário - MDA e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.

Emater: promoverá a assistência técnica e extensão rural aos produtores que participarão do Projeto.

Tecpar: promoverá a assessoria técnica durante todo o processo de instalação da unidade de produção do biodiesel e da implantação da rede de assistência técnica aos consumidores do combustível.

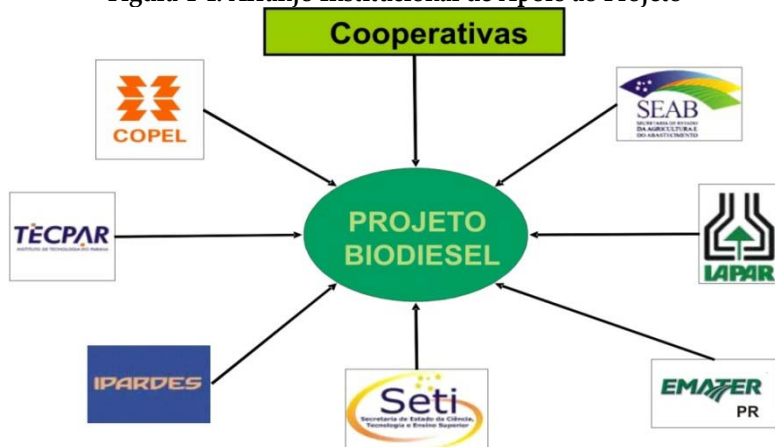
Iapar: promoverá as pesquisas com oleaginosas alternativas para a região Sudoeste do Paraná, bem como a avaliação e a seleção de genótipos

de plantas oleaginosas adaptadas às condições climáticas da região em pauta para a produção de grãos com alto teor de óleo. Fará também a introdução de novas espécies de plantas oleaginosas para a produção de óleo vegetal para as condições da região e definirá o zoneamento agroclimático dessas plantas.

Seti: promoverá e coordenará as ações de treinamento e formação de mão-de-obra para as operações agrícolas e industriais.

A Figura 4-4 apresenta o modelo básico do arranjo institucional de apoio ao projeto com o objetivo básico de articular os diversos órgãos da administração direta e indireta nas ações necessária para a implantação e operação da agroindústria. A Figura 4-5 e a Figura 4-6 apresentam o modelo básico do arranjo produtivo, observando-se que as transações e operações que ocorrerão entre as Cooperativas e seus cooperados são definidas como atos cooperativos e caracterizadas como autoconsumo.

No campo das políticas públicas, os estudos apontaram para a necessidade de aperfeiçoamentos das políticas para o setor, tanto na esfera federal como na estadual. Em princípio, as políticas para o biodiesel têm por enfoque principal a produção de energia, ora, a análise demonstrou que a questão mais importante e complexa é a produção de alimentos, e o biodiesel é apenas o resíduo do processo. Sendo assim, as políticas públicas devem centrar a produção agroindustrial de alimentos, com destinação do óleo residual para a produção de energia.

Figura 4-4: Arranjo Institucional de Apoio ao Projeto

Fonte: Imagem elaborada pelos autores.

4.4.4. Resultados esperados pela Copel para o projeto de pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D+I)

Com o projeto a Copel espera alcançar os seguintes resultados:

a) Coletar dados operacionais nas fábricas implantadas para aperfeiçoar as avaliações técnicas e a econômico-financeira, a fim de revisar os cálculos e avaliar a possibilidade de entrar no mercado de biodiesel.

b) Conhecer as atividades de gestão e operação das diversas unidades que compõem o complexo agroindustrial.

c) Conhecer o mercado de oleaginosas destinadas à produção de energia.

d) Definir um modelo básico institucional, gerencial e operacional para atuação no mercado de biomassa, destinada à produção de energia.

e) Conhecer as atividades agropastoris envolvidas na cadeia produtiva do biodiesel.

f) Definir um modelo básico para uma pequena planta agroindustrial produtora de biodiesel, para uma possível replicação em várias regiões do Estado do Paraná.

g) Promover o acesso democrático às fontes renováveis de energia, com geração de riqueza e renda no campo.

h) Promover a redução dos custos de produção de alimentos e energia a partir de biomassa.

4.5. CONCLUSÕES

O biodiesel oferece várias vantagens quando comparado com o diesel de origem mineral. Inicialmente, deve-se considerar que o ciclo do biodiesel (investimento, produção e consumo) é de cerca de dezoito meses, muito diferente do óleo diesel que necessita de aproximadamente dez anos para começar a ser produzido, incluindo-se desde a pesquisa de novos poços até a extração do petróleo, refino e a venda nos postos de abastecimento. Outra vantagem a ser considerada é que esse biocombustível é renovável e, mesmo quando produzido em pequena escala, pode ser economicamente viável e contribuir para melhorar a qualidade do ambiente urbano e aumentar a renda dos pequenos agricultores.

Quando comparado ao etanol da cana-de-açúcar, percebe-se a vantagem do biodiesel, quando este último, além de induzir a produção de alimentos a partir do farelo obtido da oleaginosa, também pode ser um veículo de promoção da agricultura em pequenas propriedades e fortalecimento das suas respectivas cooperativas.

No projeto aqui apresentado, a maior beneficiária será a agricultura familiar, tanto no suprimento de combustível para suas máquinas (trator, caminhão, maquinário agrícola), como na ração para alimentar seu rebanho ou criação de aves e suínos. Articulado como cadeia produtiva vertical e integrada, o projeto incorpora deste o plantio do grão de oleaginosa, passando pela extração do óleo bruto, fabricação da ração animal e biodiesel e seus respectivos subprodutos.

Para o Governo do Estado, o projeto pode ser um importante meio para fomentar o desenvolvimento e fortalecimento da agricultura, a principal atividade econômica do Estado. Além disso, constitui-se de um importante instrumento para incentivar a integração da agricultura com a indústria, desenvolver a produção de alimentos e energia, e fortalecer a agricultura familiar.

Para a Copel é uma boa oportunidade para estudar, pesquisar e avaliar um novo mercado de produtos energéticos em desenvolvimento no Brasil e no mundo, e de aumentar a sinergia da Companhia com a agricultura familiar.

Finalmente, como um dos seus principais benefícios, todos os resultados obtidos pelo projeto serão de domínio público e deverão ser aprimorados e transferidos a outras futuras unidades, que se pretende implantar em outras regiões do Estado do Paraná.

4.6. REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Dados do Complexo Soja**. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE. São Paulo, 2008. Disponível em <http:// www.abiove.com.br/> Acesso em 15 ago. 2008.

ABOISSA Óleos Vegetais. Disponível em <http://www.aboissa.com.br/> Acesso 15 ago. 2008.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. **Portaria nº 255** de 15 set. 2003. ANP, Brasília, 2003. Disponível em

<http://anp.gov.br/> Acesso me 24 de julho de 2009.

______.**Resolução nº 2** de 29 jan. 2008. DOU, Brasília, 30 jan. 2008.

______.**Resolução nº 7** de 19 mar. 2008. DOU, Brasília, 20 mar. 2008.

______.**Resolução nº 12** de 21 mar. 2007. DOU, Brasília, 22 mar. 2007. Retificada DOU 23 jun. 2008.

______.**Resolução nº 18** de 22 jun. 2007. DOU, Brasília, 25 jun. 2007.

______.**Resolução nº 25** de 2 set. 2008. DOU, Brasília, 3 set. 2008.

BM&F. **Bolsa de Mercadorias & Futuros**. Banco de dados disponível em <http://www.bmfbovespa.com.br>. Acesso em 15 ago. 2008.

BRASIL. **Lei nº 11.097**, de 13 jan. 2005. DOU, Brasília, 14 jan. 2005.

_______.Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 795**. Aprova as normas de identidade, qualidade, embalagem, marcação e apresentação do óleo e do farelo de soja. Brasília, 15 dez. 1993. Disponível em <http://agricultura.gov.br/> Acesso 15 ago. 2008.

_______.Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Gabinete do Ministro. **Instrução Normativa nº 49**. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados... Brasília 22 dez. 2006. Disponível em <http://agricultura.gov.br/> Acesso 15 ago. 2008.

_______.Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. **Plano decenal de expansão de energia: 2007/2016**. Ministério de Minas e Energia; Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. Brasília: MME, 2007. Volume 1 e 2. Disponível em <http://www.mme.gov.br/> Acesso em 25 ago. 2008.

_______. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. **Plano Decenal de Expansão de Energia - PDE 2017**. Oferta de Biocombustíveis Líquidos. Em processo de consulta pública. Brasília: MME, [2008]. Disponível em <http://www.mme.gov.br> Acesso em 15 jul. 2009.

CEPEA. **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada** - CEPEA. Disponível em <http://www.cepea.esalq.usp.br> Acesso em 15 ago. 2008.

COMPAGAS – **Companhia Paranaense de Gás**. Disponível em: <http://www.compagas.com.br> Acesso em 02 ago. 2009.

COPEL – Companhia Paranaense de Energia. **Estatuto Social.** Aprovado e consolidado pela 179ª Assembléia Geral dos Acionistas. Texto original arquivado na J. C. E. P., sob nº 17.340 (atual 41300036535), em 16 jun. 1955, e publicado no DOE PR de 25 jun. 1955. Curitiba, 2010. Disponível em <http://www.copel.com>. Acesso em 30 ago. 2010.

_______. Companhia Paranaense de Energia. **Plano Estratégico Empresarial**. Curitiba, 2008. Disponível em <http://www.copel.com>. Acesso em 30 jul. 2009.

DOE/IEA (2008 e 2009). **Annual Energy Outlook [2008 e 2009]**. With Projections to 2030. Energy Information Administration Office of Integrated Analysis and Forecasting U.S. Department of Energy. Washington, volume 2008 e volume

2009. Disponível em <www.eia.doe.gov> Acesso em 15 jun. 2009.

GOOGLE MAPS BRASIL. **Região de São Jorge do Oeste**. Google – Dados cartográficos, 20101. Europa Technologies, Inav/GeosistemasSPL, MapLink, 2010. Disponível em <http://maps.google.com.br>. Acesso em 30 ago. 2010.

GUIRRA, Fernanda. CRAMBE. **Revista Biodiesel Br**, Ano 2, Nº 9, 2009.

IPARDES. **Relatório de pesquisa**. Subsídios à implantação de uma mini-usina de produção de biodiesel na Região Sudoeste do Paraná. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES. Curitiba, dez. 2008.

LEVY, Noel M. OLIVEIRA, Francisco. **Projeto Paraná Biodiesel**: viabilidade ambiental visando à implantação de micro-usinas de biodiesel em sistemas cooperativos da agricultura familiar - SCAF. 4º Congresso Internacional de Bioenergia. Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energias Renováveis. Curitiba, Copel, 2009.

PARANÁ. Governo do Estado do Paraná. **Decreto nº 2101**. Curitiba, DOE, nº 6602, 10 nov. 2003. disponível <http://celepar7cta.pr.gov.br/ SEEG/sumulas.nsf/> Acesso em 15 ago. 2008

________.**Plano territorial de desenvolvimento rural sustentável do Sudoeste do Paraná - PTDRS**, Grupo Gestor do Território do Sudoeste do Paraná. 30 nov. 2007.

________.Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB. Departamento de Economia Rural – DERAL. Sistema de Informação do Mercado Agrícola – SIMA. **Cotação Soja Industrial e Milho saca 60 kg**. Curitiba, 2008. Disponível em <http://celepar7.pr.gov.br/ sima/>. Acesso em 15 ago. 2008a.

________.Casa Civil do Governo do Estado do Paraná. Secretaria de Estado da Fazenda – SEFA. **Decreto Nº 5595** – 21 out. 2009. Curitiba, Diário Oficial Nº 8081 de 27 out. 2009a. Disponível em <http://celepar.pr.gov.br>. Acesso em 15 jan. 2010.

________.Casa Civil do Governo do Estado do Paraná. Secretaria de Estado da Fazenda – SEFA. **Decreto Nº 562**0 – 21 out. 2009. Curitiba, Diário Oficial Nº 8085 de 27 out. 2009b. Disponível em <http://celepar.pr.gov.br>. Acesso em 15 jan. 2010.

USDA 2008 a 2009. **Agricultural Baseline Projections [1996 – 2009]**. United States Department of Agriculture. Washington, 2009. Diversos volumes. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov>.Acesso em: 15 abr. 2009.

5

BALANÇO DE MASSA E VIABILIDADE AMBIENTAL: IMPLANTAÇÃO DE ARRANJO PRODUTIVO DE BIODIESEL E RAÇÃO ANIMAL EM SISTEMA COOPERATIVO DA AGRICULTURA FAMILIAR

Noel Massinhan Levy & F. J. A. de Oliveira

RESUMO

Micro usinas produtoras de biodiesel de oleaginosas devem ser instaladas próximas ao meio rural que produzam os grãos. Porém, deverão estar localizadas em áreas urbanas inseridas em sistemas cooperativos da agricultura familiar. A primeira delas processará cerca de 45 t/dia de soja e poderá processar outras oleaginosas que possam ser produzidas nos municípios do entorno da futura usina, para obter 5.000 litros/dia de biodiesel. O biodiesel produzido será utilizado como combustível na agricultura, na maquinaria rural próximo à planta e em caminhões utilizados no transporte da produção agrícola local e outras atividades rurais. A quantidade de oleaginosas necessárias na micro usina será colhida de uma área de 15 ha de soja para cada dia de produção de biodiesel, considerando uma produtividade de grãos de soja de 3.000 kg/ha. Os triacilglicerídeos presentes nos grãos são então hidrolisados a ácidos graxos e sofrem esterificação por intermediação de catálise heterogênea com metanol ou etanol para produzir biodiesel e glicerina. A torta remanescente após a extração do óleo dos grãos é utilizada na industrialização de rações animais. A redução das emissões se dá pela mudança do combustível fóssil por um biocombustível.

Palavras-chave: biodiesel, balanço de massa, viabilidade ambiental, ração animal, extração de óleo.

5.1. INTRODUÇÃO

A instalação de uma Planta de Produção de Biodiesel - PPB no Estado do Paraná é decorrente do estabelecimento de uma política pública de cunho predominantemente social (Ariosto, 2004 e Brasil, 2003). O desenvolvimento regional, por meio de um arranjo produtivo para gerar riqueza no meio rural, promoverá a melhoria da qualidade de vida das famílias dos pequenos agricultores familiares. Neste sentido, a organização da agricultura familiar em cooperativas é de fundamental importância para o sucesso do projeto, considerando que ele só poderá se tornar viável se a produção industrial da fábrica de biodiesel e de ração animal for dirigida ao autoconsumo do próprio sistema cooperativo e seus respectivos cooperados (Pereira, 2009).

A viabilidade ambiental de um empreendimento como este ora proposto, por meio de um projeto de pesquisa, desenvolvimento e inovação, é tecnicamente justificado devido aos impactos ambientais de baixas potencialidades e pela facilidade de mitigá-los, na eventualidade de ocorrerem.

Devido ao seu pequeno porte e à baixa perspectiva de um impacto ambiental severo o Instituto Ambiental do Paraná – IAP, na aplicação da Resolução SEMA nº 031, de 24 de agosto de 1998 (Paraná, 1998) no seu Artigo 79 – Parágrafo único, poderá dentro de seu limite de competência, verificar que o empreendimento não será potencialmente causador de significativa degradação e/ou modificação do meio ambiente e poderá definir quais são os estudos ambientais pertinentes ao respectivo processo de licenciamento ou autorização ambiental, conforme o previsto no Artigo 76.

A primeira usina a ser instalada considerada pelo Projeto Paraná Biodiesel tem o cunho de desenvolvimento de um projeto de inovação e será instalada na região sudoeste do Estado do Paraná, na cidade de São Jorge D'Oeste. O sistema cooperativo que ancorará esta usina será o Sistema de Cooperativas de Leite da Agricultura Familiar – SISCLAF, contando com a participação do Sistema de Cooperativas de Agricultura Familiar Integrada – SISCOOPAFI, que conta com um número significativo de pequenos agricultores cooperados participantes do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar – PRONAF.

Desta forma, a finalidade do Projeto Paraná Biodiesel é a de desenvolver um projeto de pesquisa, desenvolvimento e inovação em escala industrial,

visando a implantação de futuras micro usinas otimizadas, tanto técnica e funcional, como ambientalmente adequadas para a produção de biodiesel. Como fator preponderante, a planta estará inserida num arranjo agro-industrial com vistas à produção economicamente viável de biodiesel e ração animal em pequena escala e baseados na integração regional por meio da agricultura familiar em sistemas cooperativos (Rodrigues *et alli*, 2005 e Nascimento, *et alli*, 2006.

5.2. METODOLOGIA

Para subsidiar a tomada de decisão quanto à configuração da estrutura do planta industrial, foi efetuada uma pesquisa de mercado pelos organismos oficiais do Estado do Paraná (Secretaria de Agricultura e Abastecimento – SEAB, EMATER e IPARDES) (Paraná, 2009) visando definir a abrangência do primeiro projeto envolvendo os pequenos produtores rurais (agricultura familiar) da Região Sudoeste onde será instalada a planta industrial.

A etapa pré-operacional da planta industrial se concretiza com uma efetiva interação entre os produtores associados/cooperados, no sentido de fechar o ciclo produtivo e a disponibilização da matéria-prima destinada à industrialização, para, então, dar início à atividade industrial e à correspondente disponibilização aos produtores rurais do biodiesel e da ração animal produzidos.

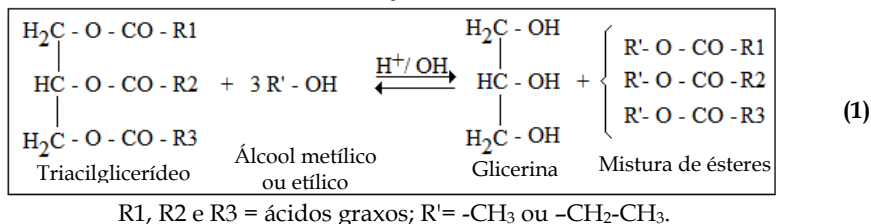
Para a execução do projeto foram considerados dois métodos de fabricação do biodiesel: a transesterificação convencional e a esterificação e seus respectivos potenciais impactos ambientais.

A reação de transesterificação (Reação 1) ocorre iniciando-se o processo com a neutralização da acidez presente no óleo (triacilglicerídeos), lavagem e secagem do óleo, seguida da transformação do óleo em biodiesel pela adição de álcool e hidróxido de sódio (soda cáustica) como catalisador, finalizando com a lavagem e secagem do biodiesel. O glicerol ou glicerina produzida como subproduto da transesterificação fica contaminada com sais provenientes do catalisador e do álcool remanescente, sendo necessária uma unidade de destilação para purificá-la, o que acarreta grandes custos ao processo devido à alta energia necessária para evaporar a glicerina a 298ºC. Este processo gera uma quantidade razoável de efluentes líquidos nos processos de lavagem a úmido que não poderão ser diretamente dispensados no meio ambiente.

Reação 1

$$\begin{array}{l} H_2C - O - CO - R1 \\ \;| \\ HC - O - CO - R2 \\ \;| \\ H_2C - O - CO - R3 \end{array} + 3\,R' - OH \;\underset{}{\overset{H^+/\,OH^-}{\rightleftharpoons}}\; \begin{array}{l} H_2C - OH \\ \;| \\ HC - OH \\ \;| \\ H_2C - OH \end{array} + \left\{ \begin{array}{l} R' - O - CO - R1 \\ R' - O - CO - R2 \\ R' - O - CO - R3 \end{array} \right. \qquad (1)$$

Triacilglicerídeo — Álcool metílico ou etílico — Glicerina — Mistura de ésteres

R1, R2 e R3 = ácidos graxos; R'= $-CH_3$ ou $-CH_2-CH_3$.

A reação de hidrólise/esterificação (Reação 2) é um outro método que considera, numa primeira fase, a hidrólise dos triacilglicerídeos em alta temperatura e pressão, na presença de vapor d'água num reator, formando ácidos graxos e glicerina. Numa segunda fase, os ácidos graxos são, então, esterificados na presença de álcool e um catalisador heterogêneo (metal nobre ou uma mistura de óxidos metálicos) que não se mistura aos reagentes por ser sólido. A glicerina sai límpida da primeira fase deste processo, pois não é contaminada por sais e outros produtos químicos que estavam presentes no processo anterior. O biodiesel produzido num processo contínuo é eficientemente separado da glicerina e do excesso de álcool.

Reação 2

1ª fase

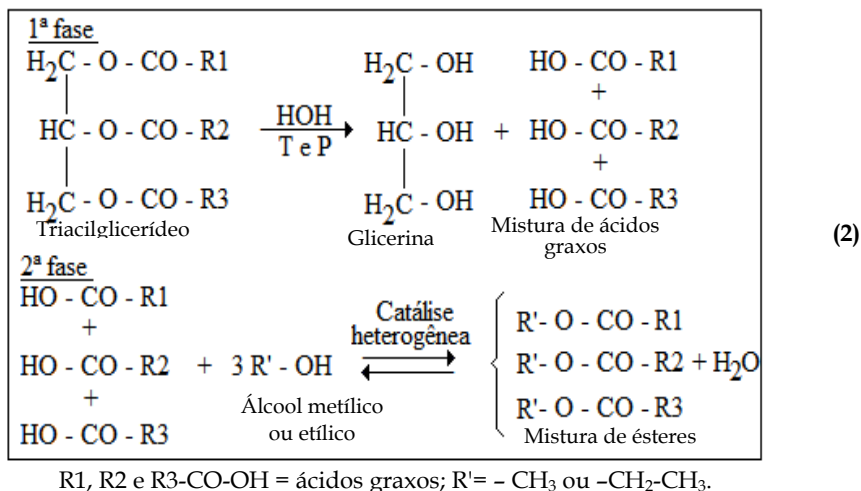
$$\begin{array}{l} H_2C - O - CO - R1 \\ \;| \\ HC - O - CO - R2 \\ \;| \\ H_2C - O - CO - R3 \end{array} \;\xrightarrow[T\,e\,P]{HOH}\; \begin{array}{l} H_2C - OH \\ \;| \\ HC - OH \\ \;| \\ H_2C - OH \end{array} + \begin{array}{c} HO - CO - R1 \\ + \\ HO - CO - R2 \\ + \\ HO - CO - R3 \end{array} \qquad (2)$$

Triacilglicerídeo — Glicerina — Mistura de ácidos graxos

2ª fase

$$\begin{array}{c} HO - CO - R1 \\ + \\ HO - CO - R2 \\ + \\ HO - CO - R3 \end{array} + 3\,R' - OH \;\overset{\text{Catálise heterogênea}}{\rightleftharpoons}\; \left\{ \begin{array}{l} R' - O - CO - R1 \\ R' - O - CO - R2 \\ R' - O - CO - R3 \end{array} \right. + H_2O$$

Álcool metílico ou etílico — Mistura de ésteres

R1, R2 e R3-CO-OH = ácidos graxos; R'= – CH_3 ou $-CH_2-CH_3$.

Para a elaboração do balanço de massa foram utilizadas planilhas *Excel*, da *Microsoft*, considerando-se cada uma das etapas do processo de obtenção do biodiesel e suas respectivas reações químicas balanceadas

estequiometricamente. Para tal, foi montada uma pequena base de dados contendo a composição cromatográfica do óleo de soja e seus respectivos pesos moleculares; o peso molecular médio do óleo; relações mássicas entre os reagentes e produtos das reações de esterificação e transesterificação; densidades; pesos moleculares de reagentes e produtos; especificações de óleos e ésteres; teor de umidade, de resíduos; perdas nos processos industriais; e outros dados relacionados ao milho, como segundo componente na formulação de ração animal.(Ciência Rural, 2008, p 617; Brasil, 1993 e Brasil, 2008).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Localização e Concepção do Empreendimento

O empreendimento será instalado na zona industrial da sede do município de São Jorge D'Oeste e será composto por:

a) Unidade de recepção de matéria-prima e insumos e de expedição de produtos acabados (torta, ração, biodiesel, etc.), na qual terá uma balança rodoviária e uma pequena construção em alvenaria;

b) Vias internas para deslocamentos de veículos de cargas e pessoas;

c) Unidade de descarregamento de grãos (moega);

d) Unidade de limpeza, secagem e armazenagem de grãos;

e) Unidade de extração de óleo de grãos de oleaginosas acoplada a uma subunidade de degomagem do óleo, onde ocorre a retirada dos fosfatídeos não hidratáveis e lecitina e uma unidade de silo para armazenamento da torta de oleaginosa;

f) Unidade de fábrica de ração com subunidades de embalagem e expedição de ração embalada e a granel;

g) Unidade de fabricação do biodiesel acoplada a uma subunidade de tratamento do óleo degomado e a uma unidade de tratamento de efluentes para o caso de ser utilizada a tecnologia convencional de transesterificação;

h) Unidade de concentração/destilação da glicerina;

i) Pequeno laboratório de ensaios e/ou controle de qualidade;

j) Parque de tancagem para depósito de insumos químicos (álcool etílico ou álcool metílico) e dos produtos (óleo vegetal, biodiesel e

glicerina);

k) Pontos de abastecimento de biodiesel;

l) Unidade de utilidades (caldeira/vaporizador; ar comprimido; etc.).

5.4. BALANÇO DE MASSA

A elaboração do balanço de massa considerou todas as operações necessárias, tanto físicas como químicas. Primeiramente, para garantir a boa qualidade dos grãos na fase de armazenagem, tendo como boa consequência a efetividade das reações químicas, para garantir que a estequiometria teoricamente prevista possa ocorrer no processo de industrialização de obtenção do biodiesel, minimizando perdas.

As operações unitárias físicas consistiram nas etapas de limpeza, secagem e armazenagem dos grãos de soja e milho (ver Figura 5-1). Em seguida, o processo de extração do óleo por meio de extrusão e prensagem dos grãos. Como resultado desta fase, obtiveram-se: o óleo bruto ou cru e a torta integral de soja com teor de 6-7% de óleo. O farelo integral foi utilizado na formulação de rações animais, misturado ao milho, contando ainda com a adição de micronutrientes, adquiridos como insumos complementares da ração. Outras operações físicas que ocorrem no processo são as de lavagem úmida e secagem, tanto do óleo (reagente) como da mistura de ésteres, denominados de biodiesel (produto), destilação da glicerina e do metanol excedente (ver Figura 5-2).

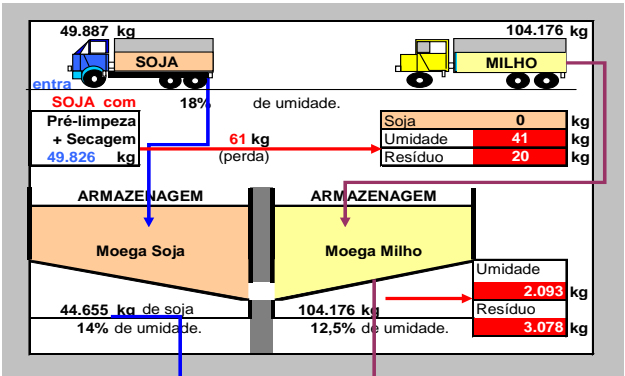
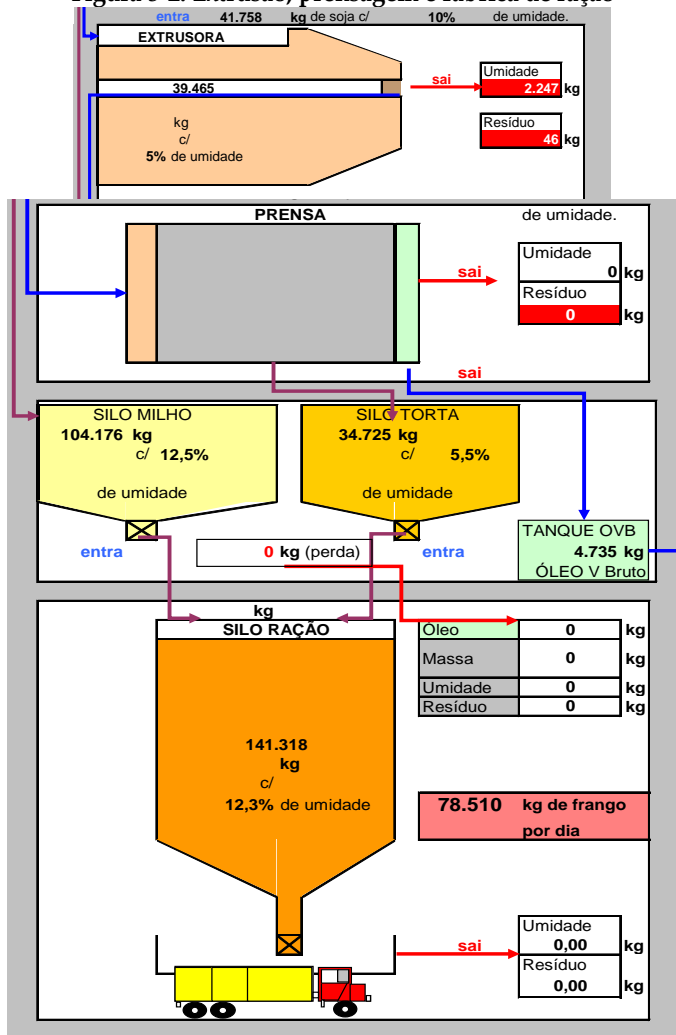
Figura 5-1: Recepção, secagem e armazenagem dos grãos de soja e milho

Fonte: Imagem elaborada pelos autores

Figura 5-2: Extrusão, prensagem e fábrica de ração

Fonte: Imagem elaborada pelos autores

As operações unitárias químicas são as que envolvem reações químicas. Dentre elas, tem-se a reação entre componentes do óleo e a água (hidratação), em temperaturas de 60-80ºC, a qual se caracteriza comumente como degomagem do óleo. Numa reação em que participa somente a água é possível obter-se a lecitina, haja vista tratar-se da separação dos

fosfatídeos hidratáveis somente. Numa reação em que a água é acidificada com ácido fosfórico, retiram-se todos os fosfatídeos (hidratáveis e não hidratáveis). Tal mistura é comumente denominada de borra e servirá somente para integrar a formulação de rações animais. Outra reação secundária é a de neutralização dos ácidos graxos presentes no óleo, essencial para o método de transesterificação. Para o processo de esterificação é necessária a reação química de hidrólise dos triacilglicerídeos, quando é separada a glicerina dos ácidos graxos correspondentes, característicos de cada tipo de óleo.

As reações químicas mais importantes são as que caracterizam os processos de transesterificação e/ou esterificação, conforme apresentadas a seguir.

5.4.1. Sistema de transesterificação

A industrialização do biodiesel utilizando-se a tecnologia convencional de TRANSESTERIFICAÇÃO (Reação 1), considera reações químicas entre o óleo (triglicerídeos) e o álcool (metílico ou etílico) catalisadas por um ácido forte ou, mais comumente, por uma base forte, como o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH). Este processo catalítico é denominado de homogêneo devido os reagentes e o catalisador estarem numa mesma fase líquida.

Desta reação é obtido como produto a glicerina diluída na água de processo e contaminada por sais e álcool remanescente e uma mistura de ésteres (biodiesel) correspondentes aos triacilglicerídeos característicos presentes em cada tipo de óleo. O biodiesel assim obtido é separado fisicamente da glicerina, porém contaminada com resíduos de diversos sais advindos do excesso de reagente (álcool) e de catalisador presentes no meio (solução de NaOH ou KOH). O biodiesel necessita, portanto, ser lavado para a retirada dos contaminantes também nele presentes (gliceróis, acidez, sais solúveis, excesso de álcool, etc.) gerando uma carga em torno de 15-20% de efluentes em relação à produção de biodiesel. Assim, a cada 5.000 litros de biodiesel produzido geram-se entre 2.500 e 3.000 litros de efluentes líquidos (Tabela 5-1). Boa parte deste é evaporado no processo de concentração da glicerina, comercialmente denominada de glicerina loira, de baixo valor agregado, contendo aproximadamente 85% de glicerina. Neste tratamento e na sua destilação, com a finalidade de purificá-la, prevê-se um oneroso gasto de energia para elevar a temperatura até os 290ºC, ponto de ebulição da glicerina.

Tabela 5-1: Etapa final do balanço de massa do processo produtivo de biodiesel por transesterificação evidenciando-se o processo de refinamento para especificação do biodiesel, conformes os parâmetros exigidos pela Resolução ANP Nº 007/2008

Entrada			Saída			
Componente	Massa (kg)	%	Componente	Massa (kg)	%	
BIODIESEL	**4.498,763**	100,00%	**BIODIESEL**	**4.498,313**	100,00%	Perda
Ésteres Totais	4.411,987	98,07%	Ésteres Totais	4.411,546	98,07%	0,010%
Mono-di-tri Gliceróis	57,364	1,275%	Mono-di-tri Gliceróis	57,358	1,275%	0,010%
Glicerina Livre	1,153	0,026%	Glicerina Livre	1,153	0,026%	0,010%
Metanol (remanesc.)	9,626	0,214%	Metanol (remanesc.)	9,625	0,214%	0,010%
Sais Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}	0,089	0,002%	Sais Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}	0,089	0,002%	0,010%
AGL livre	11,204	0,249%	AGL livre	11,203	0,249%	0,010%
Umidade	2,752	0,061%	Umidade	2,752	0,061%	0,010%
Impurezas	4,587	0,102%	Impurezas	4,586	0,102%	0,010%
			BIODIESEL	**4.445,000**	100,00%	98,805%
			Ésteres Totais	4.411,546	99,25%	98,061%
			Mono-di-tri Gliceróis	10,224	0,230%	0,227%
			Glicerina Livre	0,889	0,020%	0,020%
			Metanol (remanesc.)	8,890	0,200%	0,198%
			Sais Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}	0,089	0,002%	0,002%
			AGL livre	11,033	0,248%	0,245%
			Umidade	2,223	0,050%	0,049%
			Impurezas	0,107	0,002%	0,002%
			Fase Glicerinosa Secage	**53,313**	100,00%	1,185%
			Mono-di-tri Gliceróis	47,135	88,412%	1,048%
			Glicerina Livre	0,264	0,496%	0,006%
			Metanol (remanesc.)	0,735	1,379%	0,016%
			Sais Ca++, Mg++, Na	0,000	0,000%	0,000%
			AGL livre	0,170	0,318%	0,004%
			Umidade	0,529	0,993%	0,012%
			Impurezas	4,480	8,403%	0,100%
			Perda Ésteres Totais	**0,450**	100,00%	**0,010%**
			Ésteres Totais	**0,441**	98,07%	0,010%
			Mono-di-tri Gliceróis	**0,006**	1,28%	0,000%
			Glicerina Livre	**0,000**	0,03%	0,000%
			Metanol (remanesc.)	**0,001**	0,21%	0,000%
			Sais Ca++, Mg++, Na	**0,000**	0,00%	0,000%
			AGL livre	**0,001**	0,25%	0,000%
			Umidade	**0,000**	0,06%	0,000%
			Impurezas	**0,000**	0,10%	0,000%
TOTAL	**4.498,763**	**100,0%**	**TOTAL**	**4.498,763**		**100,00%**

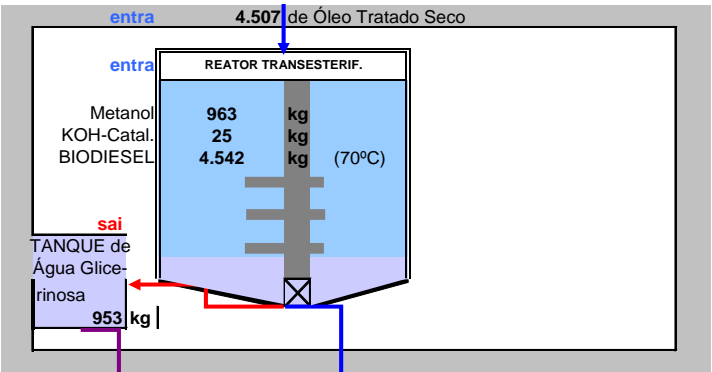
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Pelo sistema de transesterificação para cada 5.000 litros/dia de biodiesel há a necessidade do processamento de 45 toneladas diárias de soja contendo em torno de 18% de óleo. Saem também neste processo, 35 toneladas de torta de soja, que servirão de matéria prima para a formular 141 toneladas de ração animal por dia. O movimento de massa/volume de matéria-prima/insumos, produtos, subprodutos, resíduos e efluentes são dados na Tabela 5-2 pelo balanço de massa.

Tabela 5-2: Balanço de massa do processo produtivo de biodiesel por transesterificação e de ração animal a partir da soja

BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO PRODUTIVO DE BIODIESEL A PARTIR DO OLEO DE SOJA - METODO TRANSESTERIFICAÇAO					
BIODIESEL	**5.000,00**	LITROS			
BIODIESEL	**4.445,00**	kg			
				SOJA	
GRÃOS DE SOJA	44.654,83	kg	100,00%	Umidade	14,00%
				Proteína	35,52%
PRODUTIVIDADE DA SOJA	3.000,00	kg/ha		Óleo	18,00%
				Impurezas	2,00%
ÁREA NECESSÁRIA DE SOJA	14,88	ha			
				FARELO / TORTA	
FARELO / TORTA	34.725,33	kg	77,76%	Umidade	5,54%
				Proteína	100,00%
PROTEÍNA TOTAL	15.542,61	kg	44,76%	Óleo	0,00%
				Proteína	44,76%
MILHO P/ RAÇÃO	104.175,98	kg		Óleo	9,09%
				Impurezas	2,26%
PRODUTIVIDADE DO MILHO	1.500	kg/ha			
ÁREA NECESSÁRIA DE MILHO	69,45	ha			
				RAÇÃO	
RAÇÃO	141.318,23	kg		Umidade	12,29%
				ÓLEO	
ÓLEO DE SOJA DEGOMADO NEUTRO	4.507,52	kg	10,09%	Umidade	0,20%
METANOL REAGENTE	481,36	kg			
GLICERINA LOIRA	570,95	kg		Pureza	80,6%
				MILHO	
LECITINA	151,80	kg		Umidade	12,50%
				Proteína	10,64%
FRANGO P/ CADA	78.510,13	kg		Óleo	4,76%
5000 LITROS DE BIODIESEL PRODUZIDO				Impurezas	2,00%
EFLUENTES	3.205,98	LITROS			

Obs: As cores identificam cada insumo ou produto participante do sistema
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Figura 5-3: Fase da reação de transesterificação do óleo neutralizado e seco com metanol, catalisada pela presença de KOH

Fonte: Figura elaborada pelos autores.

5.4.2. Sistema de hidrólise / esterificação

As reações de esterificação (Reação 2) ocorrem entre os ácidos graxos resultantes da hidrólise dos triacilglicerídeos e o álcool (metílico ou etílico) catalisadas por óxidos metálicos presentes no reator onde ocorre a esterificação. Pelo fato deste catalisador ser sólido presente num meio líquido, esta catálise se caracteriza como heterogênea. Desta reação é obtida a glicerina pura diluída sem contaminantes e uma mistura de ésteres, caracterizada por biodiesel.

Primeiramente, os triacilglicerídeos do óleo sofrem hidrólise na presença de água, calor e pressão. A glicerina pode então ser separada da mistura de ácidos graxos que, pelas características do processo, não se contaminam com os sais presentes no processo convencional. Aos ácidos graxos é adicionado o metanol ou etanol, quando ocorre a reação de esterificação e produz-se um biodiesel límpido que somente necessitará passar por um processo de secagem. Desta forma, os 5.000 litros de biodiesel produzidos não gerarão efluentes líquidos (Tabela 5-3). O efluente contendo glicerina é aquecido para evaporar a água, concentrando-se uma glicerina grau farmacêutico com 99,9% de pureza, com alto valor agregado.

As resinas utilizadas neste processo têm durabilidade de oito anos e podem ser regeneradas. Esta regeneração gera pequena quantidade de efluentes com pH neutro, visto que as resinas ácidas são regeneradas com uma base diluída e as básicas com ácido diluído. Ambos efluentes ao se misturar neutralizam-se mutuamente com mínimo impacto ambiental. Neste sistema está previsto o processamento de 42 toneladas diárias de soja contendo 18% de óleo, duas toneladas a menos que no processo anterior, para a mesma produção diária de 5.000 litros de biodiesel. É fato que a produção de torta diminui para 34 toneladas de torta de soja, que servirá de matéria prima para a formular 139 toneladas de ração animal por dia, duas toneladas a menos que no processo convencional. O movimento de massa/volume de matéria-prima/insumos, produtos, subprodutos, resíduos e efluentes desta tecnologia são dados na Tabela 5-3.

Deste modo, observa-se que existem algumas vantagens utilizando-se o método da hidrólise/esterificação com catálise heterogênea. A primeira é a menor quantidade de grãos de soja para produzir a mesma quantidade de biodiesel e, consequentemente, menor área de plantio. A outra é a inexistência de efluentes, pois a água remanescente no processo é passada em colunas de resinas que retiram pequenas quantidades de sais minerais nela dissolvidos sendo então recirculada para o início do processo. Isto vai

se refletir no investimento inicial do empreendimento que não necessitará considerar em seu leiaute a construção de uma unidade de tratamento de efluentes.

Tabela 5-3: Balanço de massa do processo produtivo de biodiesel por esterificação e de ração animal a partir da soja

BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO PRODUTIVO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA - MÉTODO ESTERIFICAÇÃO				
VOLUME DESEJADO DE BIODIESEL	**5.000,00**	LITROS		
MASSA DE BIODIESEL CORRESPONDENTE	**4.445,00**	kg	SOJA	
GRÃOS DE SOJA	42.117,49	kg de soja c/	Umidade	14,00%
			Impurezas	2,00%
PRODUTIVIDADE DA SOJA	3.000,00	kg/ha	% Óleo	18,00%
			Proteína	35,52%
ÁREA NECESSÁRIA PARA A SOJA	14,04	0		
FARELO / TORTA	34.109,10	kg	MILHO	
PROTEÍNA TODAL	14.659,46	kg	MILHO	
MILHO PARA RAÇÃO	102.327,31	kg de milho c/	Umidade	12,50%
			Impurezas	2,00%
PRODUTIVIDADE DO MILHO	1.500	kg/ha	% Óleo	4,76%
			Proteína	10,64%
ÁREA NECESSÁRIA PARA O MILHO	68,22	ha		
RAÇÃO	138.841,51	kg	Umidade	12,28%
ÓLEO DE SOJA DEGOMADO NEUTRO	5.373,03	kg		
METANOL REAGENTE	483,68	kg		
GLICERINA FARMACÊUTICA	453,91	kg	Pureza	99,9%
LECITINA	143,18	kg		
FRANGO PRODUZIDO PARA CADA 5000 LITROS DE BIODIESEL PRODUZIDO	77.134,17	kg		
EFLUENTE	0,00	litros		

As cores identificam cada insumo ou produto participante do sistema
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

É importante ressaltar que o biodiesel produzido deverá estar de acordo com as especificações da Resolução ANP nº 007/2008 (Brasil, 2008). Desta forma os balanços de massas, tanto para uma tecnologia ou outra, considerarão principalmente os parâmetros máximos de: teor de água, teor de fósforo, índice de acidez, teor de metanol, glicerol livre e total. Considerando que o empreendimento tem o objetivo primordial de funcionar como uma planta industrial voltada para a pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D+I), as instituições parceiras poderão contar com:

a) Domínio de uma tecnologia econômica e tecnicamente viável e de pequeno porte, aplicada a sistemas rurais organizados em cooperativas da agricultura familiar;

b) Possibilidade de replicação de empreendimentos similares com a mesma estrutura e arranjo produtivo em todo o Estado do Paraná;

c) Aumento da riqueza e da renda no meio rural;

d) Aumento do número de empregos na zona rural e pequenos municípios, diminuindo a pressão da migração sobre os centros urbanos maiores;

e) Melhoria da qualidade da mão-de-obra regional comprometida com o projeto.

f) Integração real do pequeno produtor ao sistema produtivo, com melhoria da qualidade e da produtividade do rebanho nas pequenas propriedades;

g) Maior democratização da energia pela disponibilização de combustíveis a preços mais acessíveis decorrente da produção própria da matéria prima que abastecerão as fábricas;

h) Racionalização dos custos na produção de alimentos.

Todos os resultados obtidos serão de domínio público e deverão ser aprimorados e transferidos a outras futuras unidades, haja vista que a perspectiva é de multiplicar o empreendimento para outras regiões do Estado do Paraná.

Ambos os sistemas podem considerar duas rotas de reação para a fabricação do biodiesel, que são a metílica e a etílica. Para a rota metílica utiliza-se como reagente o metanol e, para a outra, o etanol. Em ambos os casos são considerados os riscos ambientais. Para a rota metílica é importante considerar os riscos de saúde pela contaminação do ar, do solo e da água (Tabela 5-4). Todas as instalações de depósitos e tancagens serão construídas estritamente dentro das normas requeridas de engenharia e do Corpo de Bombeiros visando minimizar prováveis impactos, principalmente riscos de incêndio e explosão, pelo fato de o etanol e o metanol serem líquidos inflamáveis.

5.5. ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS

Do ponto de vista ambiental a esterificação é um processo mais limpo com quantidade mínima de efluentes, sendo necessário somente uma concentração da glicerina produzida.

A viabilidade ambiental do empreendimento é totalmente segura, visto o baixíssimo potencial de impacto no meio ambiente e na saúde das pessoas, pois todas as medidas necessárias serão consideradas e adotadas, conforme o previsto na Tabela 5-3 e na Tabela 5-4.

COPEL

Tabela 5-4: Aspectos e potenciais impactos e riscos ambientais correlacionados, relativos à unidade de produção do Biodiesel.

nº	INPUTS	PROCESSO	RESÍDUOS / PRODUTOS / SUBPRODUTOS	ASPECTOS AMBIENTAIS	AMBIENTAL						IMPACTOS AMBIENTAIS DECORRENTES	RISCOS AMBIENTAIS	AÇÕES MITIGADORAS
					ÁGUA	SOLO	AR	FLORA	FAUNA	HUMANO			
1	Óleo Vegetal Degomado	Neutralização / Lavagem	Óleo, Sabões, Sais	Efluentes líquidos / óleo vegetal	X	X			X		Qualidade Corpo hídrico recep.	Contaminação corpo hídrico e solo	Estação Tratamento Efluentes
2	Óleo Vegetal Degomado	Secagem	-	Emissão vapor (umidade)			X				Qualidade do Ar	Alteração leve da qualidade do ar	Exaustão
3	Óleo Vegetal Tratado	Transesterificação	Água Glicerinosa	Efluentes líquidos / glicerina	X	X					Qualidade Corpo hídrico recep.	Contaminação corpo hídrico e solo	Estação Tratamento Efluentes
4	Óleo Vegetal Tratado	Armazenagem	-	Vazamento óleo solo e água	X	X			X		Qualidade do Solo e Água	Contaminação solo e corpo hídrico	Bacias de Contenção / limpeza
5	Metanol	Transesterificação	Excesso Metanol	Efluentes líquidos / metanol	X		X		X		Qualidade ar e Corpo hídrico rc.	Alteração qualidade do ar e contaminação água	Circuito fechado / Recuper. Metanol
6	Metanol	Armazenagem	-	Vazamento metanol solo e água	X	X			X		Qualidade do Solo e Água	Contaminação solo e corpo hídrico	Bacias de Contenção / limpeza
7	Etanol	Transesterificação	Excesso Etanol	Efluentes líquidos / etanol	X		X				Qualidade ar e Corpo hídrico rc.	Alteração qualidade do ar e contaminação água	Circuito fechado / Recuper. Etanol
8	Etanol	Armazenagem	-	Vazamento etanol solo e água	X	X			X		Qualidade do Solo e Água	Contaminação solo e corpo hídrico	Bacias de Contenção / limpeza
9	Catalisador / Metóxido	Transesterificação	Excesso Catalisador (NaOH)	Efluentes líquidos / catalisador	X	X			X		Qualidade Corpo hídrico recep.	Contaminação corpo hídrico e solo	Estação Tratamento Efluentes
10	Glicerina	Concentração	Glicerina loura	Emissão vapor (umidade)			X				Qualidade do Ar	Nulo	Exaustão
11	Recuperação Metanol	Concentração	Metanol puro	Emissão vapor metanol			X		X		Qualidade do Ar	Alteração qualidade do ar	Circuito fechado / pressão negativa
12	Recuperação Metanol	Concentração	Metanol puro	Emissão vapor metanol						X	Saúde das Pessoas	Impacto na saúde do manipulador	Automatização / Circuito fechado / EPIs
13	Biodiesel	Neutralização / Lavagem	Óleo, Glicerina, Sais	Efluentes líquidos / biodiesel	X	X					Qualidade Corpo hídrico recep.	Contaminação corpo hídrico e solo	Estação Tratamento Efluentes
14	Biodiesel	Secagem	-	Emissão vapor (umidade)			X				Qualidade do Ar	Nulo	Exaustão
15	Biodiesel	Armazenagem	-	Vazamento biodiesel solo	X	X			X		Qualidade do Solo	Contaminação solo e corpo hídrico	Bacias de Contenção / limpeza
16	Reinas Aniônicas e Catiônicas	Purificação glicerina e água	Água com teor alterado de sais minerais	Efluentes líquidos / sais	X	X					Qualidade do Solo e Água	Contaminação solo e corpo hídrico	Tratamento dos efluentes
17	Resinas Aniônicas e Catiônicas	Purificação glicerina e água	Resina velha	Resíduo polimérico	X						Qualidade do Solo	Contaminação solo e corpo hídrico	Incineração

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

O Capítulo II da Resolução Sema nº 031 de 24 ago. 1998 trata das disposições gerais sobre licenciamento e autorização ambiental de atividades potencialmente poluidoras, degradadoras e/ou modificadoras do meio ambiente. Desta forma, é importante considerar na construção deste empreendimento para produção de ração animal e biodiesel, um estudo ambiental adequado, conforme prevê o artigo 76 da referida resolução. Os aspectos e respectivos impactos ambientais da fabricação do biodiesel, de acordo com a proposta pelo Projeto Paraná Biodiesel, são plenamente mitigáveis de modo a minimizar as potencialidades de impacto ao máximo.

É fato que, mesmo assim há uma utilização efetiva de alguns recursos naturais como água e lenha certificada para geração de vapor e a utilização de produtos químicos, sendo o mais crítico o metanol (Tabela 5-4 e Tabela 5-5). Daí, a necessidade de um licenciamento prévio ou autorização ambiental fornecida pelo Instituto Ambiental do Paraná - IAP.

A Tabela 5-4 mostra os *inputs*, seus respectivos processos, resíduos, subprodutos e produtos gerados no sistema e seus impactos ambientais correlacionados, decorrentes das operações unitárias de cada etapa da fabricação de biodiesel. Tendo-se elaborada a matriz, é importante correlacionar os aspectos e os respectivos impactos ambientais de modo a priorizar quais as ações mitigatórias são as mais críticas ou relevantes ao se atribuírem pesos a cada um dos aspectos e impactos ambientais. Os produtos destes pesos definirão as prioridades, que exigirão a elaboração de planos de ação específicos ou de mitigação, envolvendo em muitas ocasiões, a construção de alguns artefatos civis, como por exemplo, caixas de contenção para prever o vazamento de um tanque que contenha óleo ou um produto químico qualquer, como no caso enumerados pelos itens 4, 6 e 8. Deverá ser observada também a utilização de equipamentos de proteção individual e/ou coletivo.

A Tabela 5-5 mostra uma prioridade de mitigação alta ou crítica para os efluentes líquidos de óleo vegetal, de glicerina e de metanol. Os dois primeiros com maior impacto na qualidade da água do corpo hídrico receptor de águas subterrâneas. Os aspectos relativos ao efluente líquido contendo metanol e o vazamento de metanol são os mais críticos, visto o potencial de impacto sobre a água, o solo, o ar, a flora, a fauna e à saúde dos trabalhadores, que terão contato com o produto químico. Finalmente, a emissão de vapor de metanol demonstra criticidade, pois altera a qualidade do ar, que poderia repercutir na flora e na saúde das pessoas,

principalmente dos trabalhadores da planta de produção de biodiesel.

Está previsto que todo o lançamento ao meio ambiente de qualquer tipo de efluente e /ou resíduo somente ocorrerá após os tratamentos pertinentes numa Estação de Tratamento de Efluentes – ETE, se a tecnologia a ser utilizada na fabricação do biodiesel necessitar de lavagens a úmido, tanto do óleo, como do biodiesel. As matrizes (Tabela 5-4 e Tabela 5-5) apontam os caminhos necessários para minimizar qualquer impacto potencial que possa ocorrer. Todos os níveis de tolerância estabelecidos para a área requerida serão observados e melhorados de modo a garantir a total preservação das condições ambientais anteriores a implantação do empreendimento e com perspectivas seguras de melhoria das condições iniciais encontradas. Como toda atividade ou obra requer, será recuperada a área degradada pelo movimento exigido da construção, como serviços de paisagismo e outros que a situação venha a requerer.

Tabela 5-5: Matriz dos aspectos e potenciais impactos correlacionados, relativos à unidade de produção do biodiesel

	ASPECTOS AMBIENTAIS	PESO	IMPACTOS AMBIENTAIS											
			ÁGUA		SOLO		AR		FLORA		FAUNA		SAÚDE	
			Peso	Total	Peso	Total	Peso	Total	Peso	Total	Peso	Total	Peso	Total
1	Efluentes líquidos / óleo vegetal	2	3	6	2	4	0	0	1	2	1	2	1	2
2	Emissão vapor (umidade)	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3	Efluentes líquidos / glicerina	2	3	6	2	4	0	0	1	2	1	2	1	2
4	Vazamento óleo solo e água	2	2	4	2	4	0	0	1	2	1	2	0	0
5	Efluentes líquidos / metanol	3	3	9	3	9	2	6	2	6	3	9	3	9
6	Vazamento metanol solo e água	3	3	9	3	9	3	9	2	6	3	9	3	9
7	Efluentes líquidos / etanol	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1
8	Vazamento etanol solo e água	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1
9	Efluentes líquidos / catalisador	2	2	4	2	4	0	0	1	2	1	2	2	4
10	Emissão vapor metanol	3	0	0	0	0	3	9	2	6	1	3	3	9
11	Efluentes líquidos / biodiesel	2	2	4	2	4	0	0	1	2	1	2	1	2
12	Emissão vapor (umidade)	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
13	Vazamento biodiesel solo	1	0	0	2	2	0	0	1	1	1	1	1	1
14	Resíduos poliméricos	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1

Legenda: Relevância dos Impactos: 1 – Baixa, 2 – Média, 3 – Alta; Intensidade dos Impactos: 1 – Baixa, 2 – Média, 3 – Alta; Priorização de Mitigação: 0 e 1 – Sem Influência, 2 e 3 – Baixa, 4 – Média; 6 e 9 Alta ou Crítica.
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Os aspectos e impactos ambientais tanto da unidade de produção da ração animal, como da unidade de extração do óleo vegetal de oleaginosas são bem menos expressivos que da PPB. Os principais poderiam ser a deposição inadequada da borra originada na decantação do óleo e a pressão sobre os recursos naturais flora e água em relação a utilização de lenha e água, ambos para a obtenção de vapor em caldeira. Quanto à fábrica de

ração o principal aspecto ambiental é o relacionado ao movimento de veículos de carga, com prováveis impactos no solo devido ao provável vazamento de óleo combustível ou lubrificante e a poeira causada pela movimentação dos mesmos. As ações mitigadoras deverão considerar o tratamento de prováveis efluentes, a borra poderá ser incorporada à ração animal como fonte de fósforo e a utilização de lenhas deverão ser oriundas de reflorestamentos certificados. A utilização de água será mais crítica no sistema convencional de transesterificação, o que exigirá um tratamento adequado dos efluentes numa estação de tratamento de efluentes - ETE. No caso da fábrica de ração o solo deverá ser impermeabilizado nos locais de carga e descarga e as vias de acesso e internas, deverão ser pavimentadas.

Quanto ao uso do solo, serão realizadas sondagens para se determinar a profundidade do lençol freático. Serão construídos sistemas de proteção, como caixas de contenção de tamanhos proporcionais aos tanques de armazenagem, para evitar que alguma espécie de vazamento venha a impactar algum corpo hídrico das proximidades do empreendimento. Todas as precauções estão previstas no projeto e deverão ser rigorosamente observadas na fase de implantação do empreendimento.

5.5.1. Análise dos riscos ambientais

O empreendimento em questão, devido à sua pequena escala e por tratar-se de um P&D+I, bem como de difusão, aplicação e implantação de tecnologia numa região carente de recursos, possui um risco potencial muito baixo com pequenos fatores de riscos associados, de modo que qualidade de vida da flora, fauna e saúde dos futuros empregados e o meio ambiente ficam minimamente ameaçados.

5.6. CONCLUSÃO

O aspecto inovador do presente projeto é a adequação e o equacionamento da técnica de produção do biodiesel e da ração animal e a racionalização dos respectivos custos, atentando para a garantia da qualidade dos processos industriais com a minimização de perdas na produção e com agregação de valor na cadeia produtiva. Neste caso, o desafio de se viabilizar um projeto de produção de biodiesel em pequena escala, até hoje não vencido em nosso país (Wilhelm e Ramos, 2005, p 807-820), começa a ter uma real chance de sucesso.

O pequeno produtor rural cooperado será o principal beneficiário dos resultados do presente projeto pois permitirá que sua produção agrícola

seja utilizada tanto para produção de combustível para suas máquinas (tratores, caminhões, etc), como para alimentar suas produções animais com a ração produzida pela unidade agroindustrial, agregando valor à cadeia produtiva.

Os aspectos ambientais envolvidos em todas as unidades de processos estão bem definidos. Os consequentes impactos e riscos ambientais são tecnicamente simples de serem superados e mitigados, que certamente não acarretarão nenhuma alteração significativa no meio ambiente do entorno da PPB. Os potenciais impactos ambientais previstos no estudo, de alteração da qualidade do solo, da água, do ar, da flora, da fauna e da saúde humana, não atingem a menor perspectiva de inevitabilidade, o que exigiria medidas compensatórias e, certamente, não é este o caso, tanto para a fase de implementação, como de execução do presente projeto.

Finalizando, os Decretos Estaduais 5595/2009 e 5620/2009, que estabelecem a isenção fiscal dentro do Estado do Paraná para a comercialização dos insumos e produtos afetos ao projeto, tornarão plenamente factíveis todas as vantagens apontadas neste trabalho, perfazendo uma condição real de melhoria da qualidade de vida do agricultor familiar paranaense e de aumento da riqueza regional onde estará inserido o arranjo produtivo simbolizado pelo empreendimento ora proposto.

5.7. REFERÊNCIAS

ARIOSTO, H., “Biodiesel e Inclusão Social”, Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações. Brasília, 2004.

BRASIL. “O Biodiesel e a Inclusão Social”, Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações. Brasília, 2003. 24 p. : il.

_______. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008. Brasília, DOU 20 mar. 2008.

_______. Min. da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 795, de 15 de dezembro de 1993 – Especificações Técnicas do Óleo e da Torta de Soja. Brasília, 1993.

CIÊNCIA RURAL, v.38, n.3, pág. 617, 2008

NASCIMENTO, U. M., SILVA, F. C., BRANDÃO, K. S. R., LOUZEIRO, H. C.,

SOUZA, A. G., CONCEIÇÃO, M. M., e MOURA, K. R. M., "Montagem e implantação de usina piloto de baixo custo para produção de biodiesel", Departamento de Química, UFMA, São Luís e Depto. de Química, UFPB, João Pessoa, 2006.

PARANÁ. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social - Ipardes, Departamento de Estudos Socioeconômicos Rurais - Deser e Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento - SEAB, Relatório de Pesquisa: "Subsídios à Implantação de uma Miniusina de Produção de Biodiesel, na Região Sudoeste do Paraná", 105 pp, Curitiba, 2009.

PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente - Sema, "Resolução SEMA nº 031, de 24 de agosto de 1998", Curitiba, 1998.

PEREIRA, T. C. G, "Aspectos Econômicos e Financeiros do Projeto Paraná Biodiesel", em fase de publicação no 4º Congresso Internacional de Bioenergia e Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energias Renováveis, 2009.

RODRIGUES, G.; MACIEL, A. J. S.; LOPES,O.C.; FUJII, A. e ALBIERO, D. "Projeto de Planejamento e Desenvolvimento de Usina de Biodiesel". Engenharia Agrícola da FEAGRI UNICAMP, (BIOCAMP), Campinas, 2005.

WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Current status of biodiesel development in Brazil. Applied Biochemistry and Biotechnology, 121-4, 807-820, 2005.

6

PROJETO PARANÁ BIODIESEL: VIABILIDADE ECONÔMICO-FINANCEIRA PARA PEQUENAS USINAS DE BIODIESEL

Thulio Cícero Guimarães Pereira

RESUMO

Neste capítulo são apresentados os resultados e algumas conclusões da avaliação econômico-financeira do Projeto Paraná Biodiesel, realizada entre agosto e outubro de 2008 e revisada entre abril e julho de 2009. A análise demonstrou ser o projeto viável, desde que observadas algumas questões fundamentais, entre elas, a necessidade de que ele seja implantado em parceria com uma cooperativa que possua uma fábrica de ração e uma esmagadora de soja, destinando os produtos para o consumo dos seus cooperados. Inicialmente, este capítulo apresenta um breve resumo do projeto e seu histórico e detalha a metodologia e fontes de dados utilizadas. Na sequência, apresenta os resultados da análise, algumas conclusões e recomendações para o desenvolvimento e implantação do projeto, bem como sugestões de melhoria para as políticas públicas voltadas para os programas do biodiesel das esferas federal e estadual.

Palavras-chave: biodiesel, custo industrial, finanças, óleo vegetal, farelo de soja, ração, políticas públicas.

6.1. INTRODUÇÃO

Em novembro de 2003, o Governo do Estado do Paraná criou, através do Decreto nº 2101, o Programa Paranaense de Bioenergia (PR-BIOENERGIA), atribuindo sua gestão e execução à Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento - SEAB e à Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior – SETI. O programa tem por objetivo *"gerir e fomentar ações de pesquisa, desenvolvimento, aplicações e uso de biomassa no território paranaense, bem como implantar, no Estado do Paraná, o biodiesel como um biocombustível adicional à matriz energética"* (Paraná 2003). Entre os resultados e indicativos dos estudos realizados, em julho de 2007 foi criado o *Projeto Paraná Biodiesel* (PPB), com o objetivo de pesquisar, desenvolver e implantar unidades de produção de biodiesel a partir de núcleos organizados de pequenos agricultores do segmento da agricultura familiar, nas regiões consideradas socialmente vulneráveis. O projeto teve início a partir da constituição de um comitê interinstitucional que, sob a liderança da Copel, integrou diversos órgãos da administração pública estadual e federal sediadas no Paraná.

Controlada pelo Governo do Estado do Paraná, a Copel foi designada para liderar o projeto por ser especializada no setor de energia, explorando tanto a energia elétrica como combustíveis, no caso em questão, gás natural. A empresa tem interesse estratégico na exploração de fontes renováveis de energia para diversificar sua matriz energética e de lucratividade. O projeto foi considerado como uma boa oportunidade para iniciar os estudos, as pesquisas e a avaliação de um novo mercado de produtos energéticos em desenvolvimento no Brasil e no mundo. Para o Governo estadual, a entrada da Copel no setor de biocombustíveis é considerada como um importante meio para fomentar o desenvolvimento da agricultura, principal atividade econômica do Estado, bem como para incentivar a produção de alimentos e de bioenergia, promovendo, consequentemente, o fortalecimento a agricultura familiar.

Em julho de 2007, foram iniciados os trabalhos de estudo para a fábrica piloto de biodiesel e das unidades de esmagamento e processamento dos derivados de soja. Em outubro daquele mesmo ano, os estudos realizados até então indicaram que o projeto deveria ser desenvolvido e implantado em associação com cooperativas de pequenos agricultores da região Sudoeste do Estado do Paraná. No início de 2008, o Comitê definiu que a produção de biodiesel seria inserida num complexo agroindustrial de pequeno porte, com produtora de ração, carne de frango e suínos, leite e

derivados, óleos vegetais, proteína texturizada de soja (PTS), ao qual seriam agregados novos produtos como as gomas e lecitina, biodiesel, glicerina, sabões e detergentes. Os produtores rurais forneceriam as oleaginosas e o milho e consumiriam os produtos produzidos pela unidade agroindustrial.

6.2. METODOLOGIA E FONTES DE DADOS

Inicialmente definiu-se que os cálculos seriam realizados tomando por base o processo convencional de produção de biodiesel que, segundo especialistas do grupo de trabalho interinstitucional, era o mais utilizado no Brasil, como se segue: processo de transesterificação do óleo vegetal pela rota metílica utilizando-se a via úmida como método de purificação. Em seguida, foram realizados estudos para definir quais eram as principais variáveis da equação de cálculo e quais fontes de informações básicas seriam utilizadas para modelagem e alimentação do sistema. Dos estudos anteriores, concluiu-se que o projeto teria um horizonte de 20 anos, com o início das operações no ano seguinte ao término das pesquisas. Também identificou que dois aspectos eram de fundamental importância: 1) o balanço de massa dos processos industriais; e 2) as projeções de longo prazo para os preços das principais matérias-primas e insumos como soja a granel, óleo de soja degomado, farelo de soja, milho, metanol e demais produtos.

6.2.1. Balanço de massa

Para a modelagem financeira utilizou-se o balanço de massa desenvolvido por pesquisadores da Copel para as seguintes unidades industriais: 1) **esmagamento** e extração de óleo vegetal degomado e farelo de soja; 2) produção de **ração** animal; 3) produção de **biodiesel,** concentração de glicerina e tratamento de efluentes. O sistema foi desenvolvido tendo como princípio os cálculos estequiométricos a partir das especificações para biodiesel, estabelecidas na Resolução ANP nº 7 de março de 2008. Para as demais matérias-primas e insumos foram utilizadas as especificações estabelecidas em Brasil (1993), Brasil (2006), CEPEA(2008), BM&F (2008), Abiove (2008), Aboissa (2008) e Paraná (2008), conforme pode ser visto na Tabela 6-1.

Concebido em planilhas eletrônicas, o sistema de cálculo do balanço de massa permite simular resultados a partir de alterações em suas variáveis, como, por exemplo, nos percentuais de perdas e resíduos nos processos, porcentagem de eficiência na conversão dos ácidos graxos em ésteres, entre outros. Os detalhes metodológicos e resultados foram apresentados no

capítulo anterior e em Levy & Oliveira (2009). A Tabela 6-2 apresenta o resultado do balanço de massa estequiométrico ajustado para a base operacional, quando foram agregadas as perdas teóricas com transporte, estocagem e industrialização.

Tabela 6-1: Especificações Técnicas

Produto	Umidade	Impurezas	Óleo	Outros	
Grãos de soja beneficiados	14,00%	2,00%	18,50%		
Óleo de soja degomado	0,20%	0,10%		1,99%	Acidez
Farelo de soja	12,00%		1,00%	46,00%	Proteína
Milho	14,00%	2,00%	4,80%		

Fontes: Brasil (1993), Brasil (2006), CEPEA (2008), BM&F (2008) e Abiove (2008), Aboissa (2008), Paraná 2008.

Tabela 6-2: Balanço de Massa Ajustado

Capacidade de Produção de Biodiesel → 5.000 Litros

Unidade de Esmagamento	kg	%
Produção		
Óleo Vegetal de Soja Degomado	4.748	13%
Torta - Farelo Integral Cru Natural	32.902	87%
Lecitina	156	0%
Total da Produção	**37.806**	100%
Consumo de Grãos de Soja Beneficiados	**39.231**	104%
(-) Perdas	**1.425**	4%

Biodiesel e Glicerina	kg	%
Produção		
Biodiesel	**4.445**	**100%**
Glicerina	546	12%
Produção	**4.991**	112%
Consumo		
Óleo Vegetal de Soja Degomado	4.748	107%
Metanol	507	11%
Total do Consumo	**5.255**	118%
(-) Perdas	**265**	6%

Ração	kg	%
Produção		
Ração Aves	28.955	27%
Ração Suínos	38.006	35%
Ração Gado Leiteiro	41.517	38%
Produção	**108.477**	100%
Consumo		
Milho	73.647	68%
Torta - Farelo Integral Cru Natural	32.902	30%
Núcleos - Prémix	5.369	5%
Total do Consumo	**111.919**	103%
(-) Perdas	**3.442**	3%

Observações:

Nos cálculos foram consideradas as perdas operacionais teóricas no Balanço de Massa e estimativas de perdas com transporte e estocagem

Fonte: Tabela elaborada pelo autor com base no Balanço de Massa desenvolvido pela Copel - ver LEVY (2009)

Fonte: Levy & Oliveira, 2009.

É importante observar que, apesar do impedimento legal para a produção de ração para ruminantes e não ruminantes na mesma unidade industrial, até o momento da análise não havia sido determinado qual o tipo de ração seria produzida na fábrica do projeto. Optou-se, então, por considerar na modelagem financeira a distribuição média do consumo na região para os três tipos de ração (aves, suínos e bovinos de leite). Desta forma, foi possível construir um modelo que permitiu conhecer a margem de contribuição de cada tipo de ração e a rentabilidade total da unidade. O modelo também possibilita efetuar simulações de resultados para cada opção de produto final, servindo de subsídio para a escolha do tipo de ração no momento mais oportuno.

6.2.2. Custos das matérias-primas e insumos

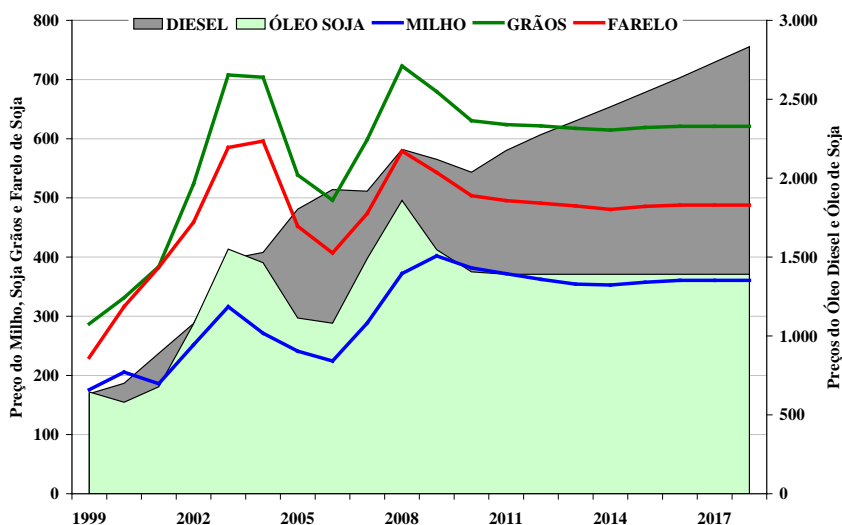
Tabela 6-3: Projeção de preços de matérias-primas e insumos em Francisco Beltrão-PR (em R$/t)

Produto	MILHO	SOJA			DIESEL	ÓLEO		
		GRÃOS	FARELO	ÓLEO SOJA	ÓLEO	SOJA	DIESEL	Janela oport.
ANO	R$/ton					R$/litros		% Diesel x Soja
1998	145	263	186	662	0	0,608	0,000	
1999	176	287	230	645	634	0,592	0,532	111%
2000	205	331	316	580	700	0,532	0,588	90%
2001	186	384	383	678	890	0,623	0,748	83%
2002	252	524	459	1.077	1.079	0,989	0,906	109%
2003	316	708	585	1.551	1.486	1,423	1,248	114%
2004	271	704	596	1.465	1.530	1,344	1,285	105%
2005	241	539	452	1.114	1.804	1,023	1,515	68%
2006	224	496	407	1.080	1.928	0,992	1,619	61%
2007	288	598	474	1.490	1.918	1,368	1,611	85%
2008	372	723	579	1.858	2.182	1,706	1,833	93%
2009	402	680	543	1.547	2.119	1,420	1,780	80%
2010	382	631	504	1.406	2.037	1,291	1,711	75%
2011	372	624	495	1.391	2.176	1,277	1,828	70%
2012	362	622	491	1.391	2.276	1,277	1,912	67%
2013	354	617	486	1.391	2.363	1,277	1,985	64%
2014	353	615	480	1.391	2.452	1,277	2,060	62%
2015	357	619	486	1.391	2.544	1,277	2,137	60%
2016	361	621	488	1.391	2.637	1,277	2,215	58%
2017	361	621	488	1.391	2.735	1,277	2,297	56%
2018	361	621	488	1.391	2.833	1,277	2,379	54%
Média								
1998/08	243	505	424	1.109	1.286	1,018	1,081	94%
2010/18	362	621	490	1.393	2.450	1,278	2,058	62%

Observações
Preços de safra nos EUA sem impostos, ajustados para a média anual (Soja e milho: 1º set. / óleo e farelo de soja: 1º out.).
Preços internalizados em Francisco Beltrão - PR.
Preço do Óleo Diesel = Preço na bomba (-) ICMS

Fonte: Tabela elaborada pelo autor com base nos dados de USDA (2008 e 2009), ANP (2008), Aboissa (2008), CEPEA (2008), Abiove (2008), Paraná (2008) e DOE/EIA (2008 e 2009).

Como ponto de partida utilizou-se o referencial metodológico para cálculo do custo do óleo diesel e do biodiesel apresentado no *Plano decenal de expansão de energia: 2007/2016 – PDE 2007/2016* (Brasil, 2007, p 662-680) e PDE (2008/2017) (Brasil, 2008, p.32-57), publicado pelo Ministério de Minas e Energia. Como referência para projeções dos preços, apesar de o Brasil (2007 e 2008) utilizar a base de dados de Fapri (2006 e 2007), optou-se pela base de dados do Departamento de Agricultura dos EUA (*United States Department of Agriculture – USDA*), publicado em 2008 e 2009, por entender-se que o USDA apresenta um cenário e projeções mais conservadoras. Todas as projeções foram calculadas para a base na cidade de Francisco Beltrão, no Paraná, considerado centro sociopolítico e econômico do Sudoeste do Estado. A partir dos preços calculados para o período 2010-2018, apresentados na Tabela 6-3 e no Gráfico 6-1, foram projetados os preços para o período 2019 – 2029 a partir da dedução de 1% ao ano até o final do período. Na sequência são apresentados os critérios utilizados para os cálculos dos custos das principais matéria-prima e insumo.

Gráfico 6-1: Custo de matérias-primas e insumos - 1999 - 2018 (R$/t Francisco Beltrão - PR)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base na Tabela 6-3.

Soja - Segundo Brasil (2007, p. 666) e Brasil (2008, p. 34), o custo de conversão do óleo vegetal em biodiesel (álcool, catalisador, energia, mão-de-obra, aluguel, depreciação entre outros) varia entre 8% e 15% para usinas de grande porte e entre 25% e 40% para usinas de pequeno porte. **Óleos Diesel –** as projeções para o preço do barril de petróleo posto na refinaria da base de dados USDA (2008 e 2009) e as projeções da base de dados DOE/EIA (2008 e 2009) forma utilizadas para projetar o preço do óleo diesel. Para a internalização dos preços utilizou-se a relação média histórica entre os preços médios em dólares do óleo diesel em Francisco Beltrão, fornecidos pela ANP (2008), e os preços para o barril de petróleo em dólares, no período 2005 – 2008, da USDA (2008). Considerou-se que, apesar do preço do óleo diesel ser administrado pelo Governo Federal, no horizonte de longo prazo a tendência é de que tal preço acabe refletindo as variações do mercado internacional do petróleo.

Sendo assim, o custo do óleo de soja tem um peso relativo no custo final do biodiesel, variando entre 92% e 85% para usinas de grande porte e 75% e 60% para as de pequeno porte, conforme demonstrado na Tabela 6-4.

Tabela 6-4: Janela de oportunidade para produção de biodiesel

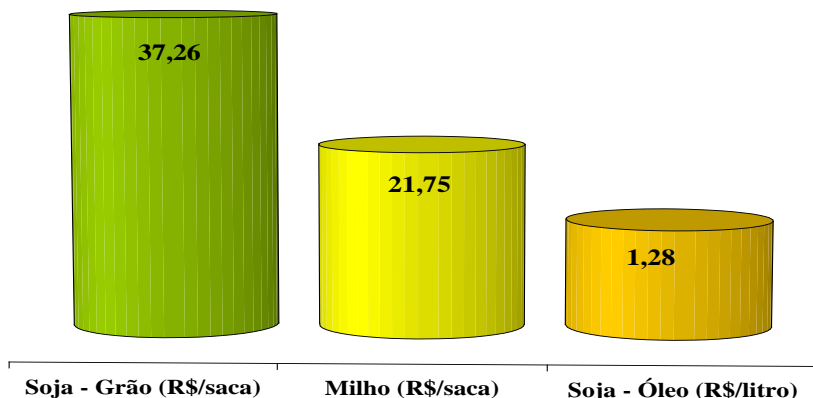
Tipo de Usina	Custo do óleo vegetal em relação ao custo total do biodiesel				
	Conversão		Óleo Vegetal		Média
Usina Grande Porte	8%	15%	92%	85%	88,5%
Usina Pequeno Porte	25%	40%	75%	60%	67,5%

Fonte: BRASIL (2007, p. 666).

Com base nas cotações do USDA (2009) e nas especificações da Tabela 6-1, considerou-se que o preço da soja em grãos deriva da cotação do óleo de soja e do farelo de soja. Sendo assim, inicialmente foram calculados os preços do óleo e do farelo no Porto de Paranaguá a partir das suas cotações na Bolsa de Chicago (The Chicago Board of Trade - CBOT).

Para tanto, considerou-se a variação média (1998 a 2007) entre as cotações na CBOT e no Porto de Paranaguá publicado pela Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – Abiove (2008). Para internalizar tais preços em Francisco Beltrão utilizou-se o percentual médio das diferenças entre a cotação do grão de soja no Porto de Paranaguá e em

Francisco Beltrão, este último fornecido pela Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB (Paraná, 2008).

Gráfico 6-2: Preços médios estimados para soja em grãos, milho, e óleo soja degomado (2010 a 2018)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor.

Para compor o preço da soja em grãos utilizou-se a proporção básica para o processo de esmagamento, ou seja, 77% de farelo e 19% de óleo, o que traduz um rendimento de 96% com 4% de perdas. Para cálculo da taxa média de rentabilidade no esmagamento da soja utilizou-se como base a média projetada pela USDA, no valor de 6,5% para o período 2009 – 2018, sobre a qual aplicou-se a taxa de 46,2% obtida a partir da comparação entre as margens médias obtidas em Francisco Beltrão e a USDA para o período de 1998 a 2007, que resultou em uma margem de contribuição média de 3% (6,5% * 46,2%) para o período 2009-2018.

Destaca-se que foram de grande importância para a compreensão do mercado da soja e para a modelagem financeira, as explicações e o material didático – *"Cadeia produtiva da soja"*, gentilmente fornecidas pelos professores Dr. José Roberto F. Canziani e Dra Vânia Di Addario Guimarães, do Curso de Pós-Graduação em Agronegócio da Universidade Federal do Paraná.

Milho - Para identificar o peso do milho na ração, considerou-se como fórmula genérica a composição de 72% para milho e 26% para farelo de soja. Também neste caso, utilizou-se como base o preço projetado do milho em USDA (2009), que foi internalizado para a base Brasil através da relação

média entre as cotações registradas para as safras do período 1995 a 2008 pelo USDA (2009) e as cotações médias da Bolsa de Mercadorias & Futuros - BM&F coletadas em Abiove (2008). Para transformar essas projeções para a base Francisco Beltrão, utilizou-se a relação média entre as cotações registradas da BM&F (2008), Aboissa (2008) e o banco de dados da SEAB – Paraná (2008).

Para as demais matérias-primas e insumos foram considerados os preços médios praticados em 2008. No caso do metanol utilizou-se o valor de US$ 325.81 por tonelada, o que corresponde à média dos preços registrados entre janeiro de 2004 e julho de 2009 e publicados pela Methanex (2009).

Taxa de câmbio – Tendo em vista que a base de dados USDA (2008) é projetada para um cenário de longo prazo que não considera alterações radicais na conjuntura econômica, social, política e agrícola, avaliou-se que, nesse caso, a taxa de câmbio de equilíbrio estaria próxima da atual, de R$ 2,00 por US$ 1.00. Tal taxa está bastante próxima da estimativa do Banco Central do Brasil (Bacen, 2009) para os três anos seguintes, na relação R$ 1,95 para US$ 1.00.

Taxa Mínima de Atratividade - TMA – Entende-se que o Brasil reúne condições econômicas, políticas e sociais para manter um crescimento sustentável médio superior à taxa de 5% pelos próximos 20 anos. Nesse contexto, a taxa real média de juros deverá girar em torno de 5% ao ano aproximadamente. Tal taxa está bastante próxima da taxa real Selic, cuja projeção do Bacen para 2009-2011 era, em termos nominais, de 9,25%. Descontada a inflação esperada de 4,5%, obtém-se uma Selic real de 4,55%. Tendo em vista que os principais objetivos desta análise econômico-financeira consistem na avaliação de um projeto de P&D e no fornecimento de subsídios para a formulação de políticas públicas para o Estado a fim de fomentar a implantação da produção do biodiesel no Paraná, considerou-se razoável trabalhar com uma TMA real de 5% para este estudo.

Impostos - Todos os cálculos foram realizados sem que fosse considerada a incidência de impostos sobre os produtos, pois se trabalhou com a hipótese de que toda a produção da cooperativa seria destinada ao consumo dos próprios cooperados, sob o âmbito do ato cooperativo. Também se considerou que o Projeto Paraná Biodiesel receberia tratamento fiscal diferenciado por parte da Secretaria de Estado da Fazenda do Paraná - Sefa.

6.2.3. Preços de venda e de transferência

Com relação aos preços para as operações com os produtos produzidos nas unidades industriais, como venda para terceiros, transferências entre as unidades de produção e transferência para cooperativas e cooperados associados, considerou-se que todas as operações serão realizadas com base nos preços praticados no mercado (ver Tabela 6-6). Para os demais anos (2019-2029), utilizou-se o mesmo parâmetro das matérias-primas, ou seja, redução de 1% ao ano. Para estimar tais preços foram adotados os seguintes parâmetros:

Tabela 6-5: Cálculo do preço da torta integral de soja (base: Francisco Beltrão)

TORTA - Farelo Integral Cru Natural	Umidade	Proteína	Óleo	Preço (R$/t)
FARELO DE SOJA	12,00%	46,00%	0,50%	489,54
(-) Proteína ponderada		3,74%		39,80
Proteína ponderada		42,26%		449,74
(+) Óleo Soja			6,19%	86,25
TORTA - Farelo Integral Cru Natural	12,49%	42,26%	6,69%	535,99
Diferença conversão	0,49%	-3,74%	6,19%	46,45
% Prêmio				**9,50%**

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

- Óleo de soja degomado - Para o período 2010 a 2018 utilizou-se o preço estimado da base de dados de USDA (2009) internalizado em Francisco Beltrão, o qual resultou no preço médio de R$ 1.393,00 por tonelada, equivalente a R$ 1,278 por litro.

- Torta ou farelo integral cru de soja - O preço estimado do farelo (USDA, 2009), com a ponderação da quantidade de proteína e a adição de 6,19% de óleo na composição final, atingiu preço médio de R$ 536,00 por tonelada, que corresponde a um acréscimo de 9,5% sobre o preço do farelo, conforme demonstrado na Tabela 6-5.

- Ração - Com base no banco de dados para preço da ração da Seab - Paraná (2008b), descontou-se o percentual de 25% estimado como margem de comercialização e impostos, resultando, assim, na margem bruta do fabricante de aproximadamente 25% comparativamente ao custo médio da ração obtido a partir da ponderação das fórmulas básicas para ração para

gado leiteiro, suíno e frango. O cálculo resultou numa proporção média de 68% de milho e 30% de farelo de soja, aos quais se aplicou o preço estimado para a região de Francisco Beltrão. Desta forma, os preços de venda foram assim projetados: gado leiteiro, R$ 554 por tonelada, suínos, R$ 579, e frango, R$ 623 por tonelada, resultando num preço médio de ração de R$ 585 por tonelada. Para efeito de simplificação dos cálculos não foi considerada a adição de farelo ou de outros produtos substitutos para balancear a quantidade de 6,2% de óleo na torta de soja.

- Demais produtos - Para os componentes especiais para ração, também conhecidos como "*prémix*", foram utilizados os preços médios de setembro de 2008 informados pelos fornecedores (frango - R$ 2,64 p/kg, suínos - R$ 1,019 p/kg e lactação - R$ 1,491 p/kg). O preço para o biodiesel foi estimado como sendo o preço do diesel em Francisco Beltrão, sem ICMS. Com base nos dados de preços de mercado em setembro de 2008, de Aboissa (2008), para a glicerina "loira" (85% de concentração) estimou-se que o preço deverá girar em torno de R$ 232 por tonelada. Para a lecitina estimou-se um valor base de R$ 450 a tonelada, variando nos anos seguintes conforme o preço da soja em grãos.

As projeções finais para os preços de vendas estão apresentadas na Tabela 6-6 e no Gráfico 6-3.

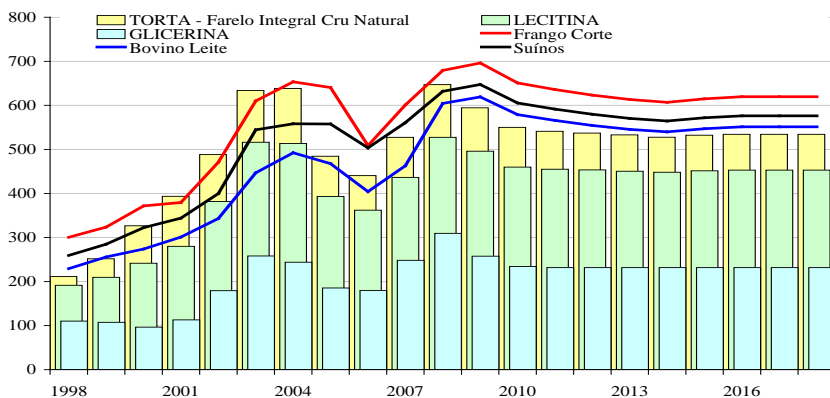
Gráfico 6-3: Projeções para os Preços de venda (Base: Francisco Beltrão)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor.

Tabela 6-6: Projeções para os preços de venda (base: Francisco Beltrão – PR)

Ano	ÓLEO DE SOJA	DIESEL	TORTA - Farelo Integral Cru Natural	GLICERINA	LECITINA	RAÇÃO			
						Bovino Leite	Suínos	Frango Corte	Média
Unid	R$/litro	R$/litro	R$/t.	R$/t.	R$/t.	R$/t.	R$/t.	R$/t.	R$/t.
1998	0,608		211	110	191	229	259	300	263
1999	0,592	0,532	252	107	209	256	285	324	288
2000	0,532	0,588	327	97	242	274	323	372	323
2001	0,623	0,748	394	113	280	301	344	380	342
2002	0,989	0,906	488	179	382	343	400	471	405
2003	1,423	1,248	634	258	516	447	544	610	534
2004	1,344	1,285	638	244	513	492	558	653	568
2005	1,023	1,515	484	186	393	468	558	640	555
2006	0,992	1,619	441	180	362	404	504	509	472
2007	1,368	1,611	527	248	436	463	561	601	541
2008	1,706	1,833	647	309	527	604	632	679	639
2009	1,420	1,780	594	258	496	619	647	696	654
2010	1,291	1,711	550	234	460	579	605	651	612
2011	1,277	1,828	541	232	455	566	591	636	598
2012	1,277	1,912	537	232	453	554	580	623	586
2013	1,277	1,985	533	232	450	546	570	613	576
2014	1,277	2,060	528	232	448	540	564	607	570
2015	1,277	2,137	532	232	452	547	572	615	578
2016	1,277	2,215	534	232	453	551	576	620	582
2017	1,277	2,297	534	232	453	551	576	620	582
2018	1,277	2,379	534	232	453	551	576	620	582
Médias									
1998-2018	1,149	1,610	498	208	411	471	516	564	517
1998-2008	1,018	1,189	458	185	368	389	452	504	448
2010-2018	**1,278**	**2,058**	**536**	**232**	**453**	**554**	**579**	**623**	**585**

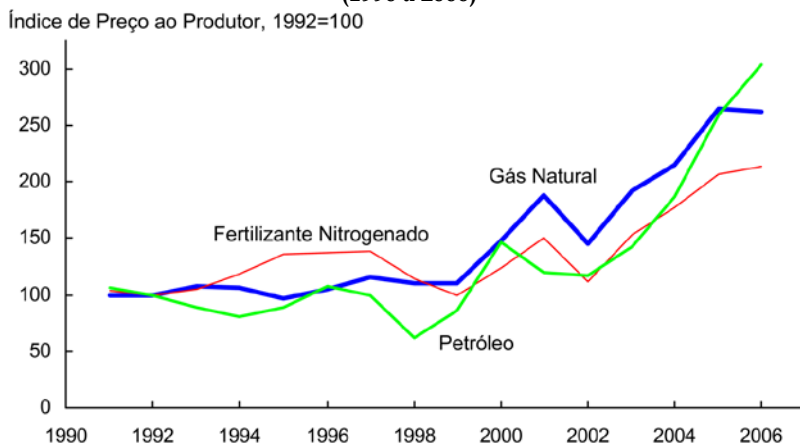
Obs: Preços sem impostos

Fonte: Tabela elaborada pelo autor com base em USDA (2009), ANP (2008), DOE/EIA (2009), Paraná (2008 e 2008b).

6.2.4. Considerações sobre os preços das matérias-primas e insumos e preços de venda ou transferência

Para as projeções dos preços agrícolas é fundamental considerar-se que uma boa parte dos custos de produção e transporte desses produtos está diretamente relacionada ao custo do petróleo, cuja projeção de preço deve ser considerada como um dos fatores básicos para obter-se um cenário consistente para o mercado dos produtos agrícolas. As projeções de USDA (2009) consideram as estimativas para os preços do petróleo projetados em DOE/EIA (2008 e 2009) e demonstram no Gráfico **6-4** que o comportamento dos preços dos fertilizantes nitrogenados e o gás natural mantiveram uma forte correlação com o preço do petróleo no período 1990-2006.

Para os próximos dez anos, as projeções de USDA (2009) apontam para um forte crescimento nos preços do barril de petróleo – que registrou uma rápida queda em 2009 causada pela crise financeira, mas que a partir de 2010, com a recuperação econômica dos grandes centros capitalistas, terá uma forte elevação nos preços do barril. Partindo de um preço médio nominal posto na refinaria de US$ 61, o barril poderá chegar a R$ 98 em 2018.

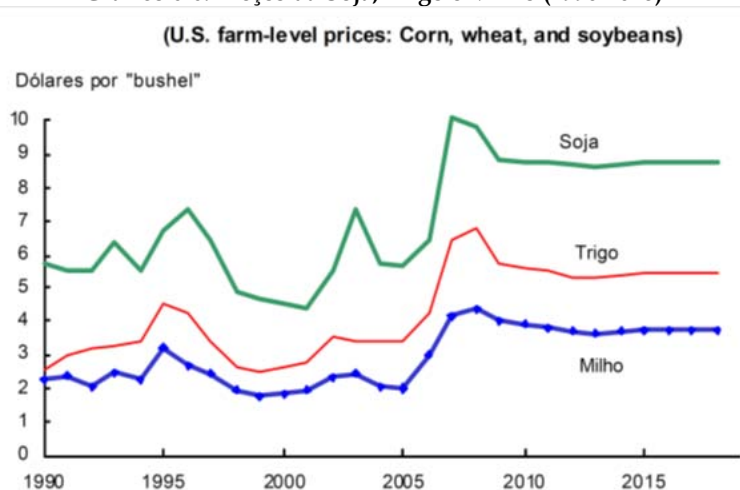
Gráfico 6-4: Correlação de preços: Petróleo, Gás Natural e Fertilizante (1990 à 2006)

Fonte: Gráfico extraído de USDA (2008, p. 16) e adaptado pelo autor.

É importante observar, contudo, que se desconsiderado o efeito da inflação sobre o dólar obtém-se preços mais ou menos estáveis, variando ente US$ 55 e US$ 60, e que o pico de preços atingido em 2008 não se

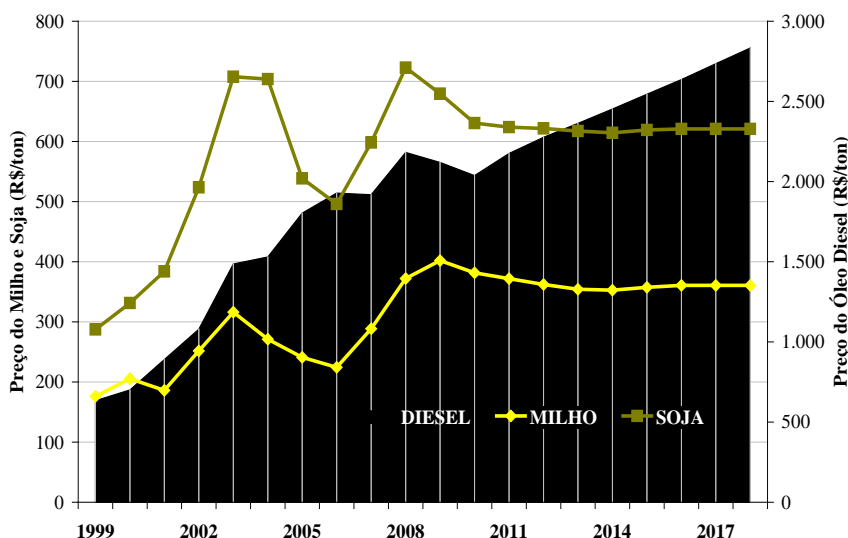
repetirá nos anos seguintes (ver Gráfico 6-5). Tal cenário considera que os preços de 2008 refletiam o ambiente de crise financeira, quando grande parte dos recursos financeiros migrou do mercado de títulos e de câmbio para o mercado de "*commodities*" em busca de refúgio para as incertezas da crise. Neste caso, os preços reais tenderiam a manterem-se no mesmo patamar dos anos 2006 e 2007.

Gráfico 6-5: Projeção do Preço do Petróleo

Fonte: Gráfico extraído de USDA (2009, p. 14) e adaptado pelo autor.

Gráfico 6-6: Preços da Soja, Trigo e Milho (1990-2018)

Fonte: Gráfico extraído de USDA (2009, p. 24) e adaptado pelo autor.

Quanto às projeções para os preços agrícolas, no Gráfico 6-6 pode-se observar que os preços para a soja, trigo e milho não manterão as cotações registradas em 2007 e 2008, caindo em 2009 e permanecendo estáveis nos anos seguintes. É importante observar que essa projeção apresenta valores nominais, de onde se pode inferir que, neste cenário, ocorrerá redução nos preços reais, provavelmente tendo como causa o crescimento da produção e da produtividade no campo, superiores o aumento da demanda prevista.

Gráfico 6-7: Preço do Óleo Diesel, Milho e Soja (base: Francisco Beltrão)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base em USDA (2008), ANP (2009).

Ao projetar os preços médios para o óleo diesel, soja e milho para a região do projeto – ver Gráfico 6-7, observar que, nesse cenário, nos próximos dez anos o preço do óleo diesel crescerá, enquanto a soja e o milho permanecerão estáveis, num patamar inferior ao registrado em 2008.

No Gráfico 6-8 pode-se observar que o comportamento projetado para o preço do óleo diesel sem ICMS é de crescimento, partindo de R$ 1,48 por litro, alcançará R$ 2,38 por litro em 2018. Enquanto isso, o preço do óleo de soja sem ICMS cairia em 2010 para R$ 1,29 (70% do preço do óleo diesel), e atingiria um patamar médio de 62% pelos próximos dez anos. Neste cenário, se considerarmos o indicativo de 67,5% de BRASIL (2007) constante na Tabela 6-4, abre-se uma importante janela de oportunidade para a produção e comercialização do biodiesel.

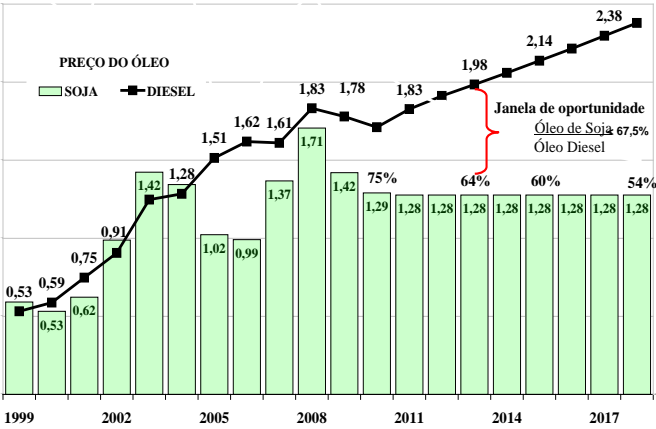
Gráfico 6-8: Preço do Óleo Diesel x Óleo de Soja Degomado (R$/Litro em Francisco Beltrão)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base em USDA (2008) e ANP (2009)

Tabela 6-7: Investimentos e Financiamentos

Descrição	Extração	Biodiesel	Ração	Total
Capacidade Instalada (para 24 horas)	38 t.	5.000 litros	108 t.	
Máquinas, Equipamentos e Instalações.	2.040	2.311	2.294	6.644
Capital de Giro (para 50% da capacidade)				
Estoque de Matérias-Primas e Produtos Acabados	329	273	533	1.136
Saldo de Vendas a Prazo (+) Outras Contas a Receber (-) Fornecedores	235	231	1.181	1.647
Total do Capital de Giro	564	504	1.714	2.783
Total dos Investimentos	2.604	2.815	4.008	9.427
Distribuição do investimento (%)	28%	30%	43%	100%
Financiamento de Terceiros (4% aa)	1.714	1.849	1.376	4.939
Participação do financiamento no investimento total (em %)	66%	66%	34%	52%
Recursos Próprios	890	967	2.632	4.488
Participação do capital próprio no investimento total (em %)	34%	34%	66%	48%

Fonte: Tabela elaborada pelo autor com base nos orçamentos de fornecedores e informações publicadas pelo BNDES e Banco do Brasil em abril de 2009.

6.2.5. Investimento e financiamento

Para estimar os valores para os investimentos necessários foram realizadas consultas aos principais fornecedores de equipamentos industriais. Para o financiamento utilizou-se como parâmetro as linhas de crédito do BNDES para o biodiesel e as linhas de financiamento do Banco do Brasil para a agricultura, chegando-se aos valores apresentados na Tabela 6-7.

6.3. RESULTADOS OBTIDOS

Foram realizados os cálculos da Taxa Interna de Retorno (TIR) e do Valor Presente Líquido (VPL) através do fluxo de caixa descontado de cada unidade industrial. Como parâmetro estimou-se, para as unidades de esmagamento, biodiesel e ração, a produção em dois turnos de oito horas durante 21 dias por mês e 11 meses por ano, totalizando 231 dias por ano, para produzir o equivalente a 50% da capacidade operacional, capacidade esta calculada para 300 dias por ano. Na sequência, apresentamos os resultados obtidos para cada uma das unidades e para o total do complexo agroindustrial.

6.3.1. Esmagamento

A unidade processa grãos de soja a granel nas etapas de esmagamento, extrusão e degomagem do óleo vegetal e produz três produtos finais, quais sejam: óleo de soja degomado; torta - farelo integral cru natural ou também conhecido como torta de soja, ou torta integral crua, com 6,7% de óleo de soja; e lecitina de soja.

O resultado apontou para margens de contribuição (Margem de contribuição = preço líquido de venda (-) custos e despesas variáveis) negativas de 5,7% para o óleo vegetal e 4,8% para a torta de soja. Tais percentuais podem variar dependendo do critério de rateio do custo do grão de soja na fase de esmagamento e extrusão, mas em todos os casos obtém-se margem de contribuição negativa total de 5,7%. Como esta unidade está voltada ao atendimento da fábrica de biodiesel, foi projetada uma produção equivalente a 50% da sua capacidade operacional, o que resultou num VPL negativo de R$ 3.850 mil para uma TMA de 5%. Vale observar que foi ínfima a contribuição da lecitina para o resultado final da unidade produtiva.

O resultado final negativo ocorre por diversos motivos, como segue:

a) O processo de extração mecânica produz uma torta de soja com

6,7% de óleo residual, enquanto o processo de extração química produz um farelo com um percentual de óleo que varia ente 0,2% e 1%;

b) A escala de produção do projeto, de 38 toneladas por dia, é muito pequena quando comparada com as grandes empresas existentes no mercado, que chegam a processar 3.000 t/dia ou mais;

c) O mercado de esmagamento da soja no Brasil é consideravelmente concentrado. No Gráfico 6-9 pode-se observar que as quatro empresas ABCD (*ADM - Archer Daniels Midland Company*, *Bungue Limited*, *Cargill Incorporated* e *Dreyfus - Louis Dreyfus Commodities*) dominavam aproximadamente 67% do mercado nacional em 2005 (ver também o Gráfico 6-10). Tais empresas atuam em grande escala no mercado e dominam a produção e o comércio internacional de fertilizantes, soja e alguns outros produtos agrícolas básicos. Elas controlam grandes estruturas de transporte, armazenagem, industrialização de alimentos e financiam grande parte da produção agrícola. Neste contexto, tais organizações determinam o ritmo do mercado da soja, com atuação decisiva na Bolsa de Chicago, no mercado à vista e futuro, com complexas operações com derivativos. Sua atuação no mercado internacional financeiro e de "*commodities*" também garante ganhos com arbitragem de câmbio nas suas operações com soja entre diversos países.

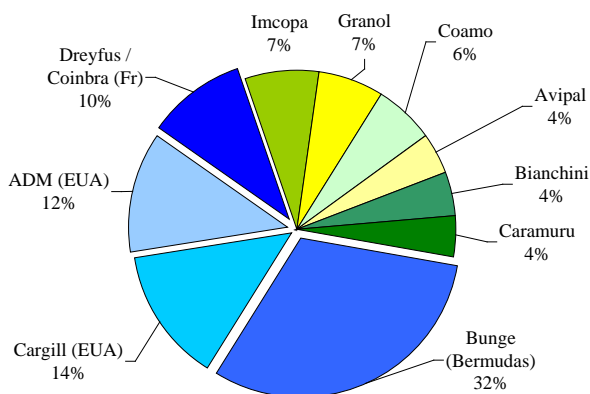
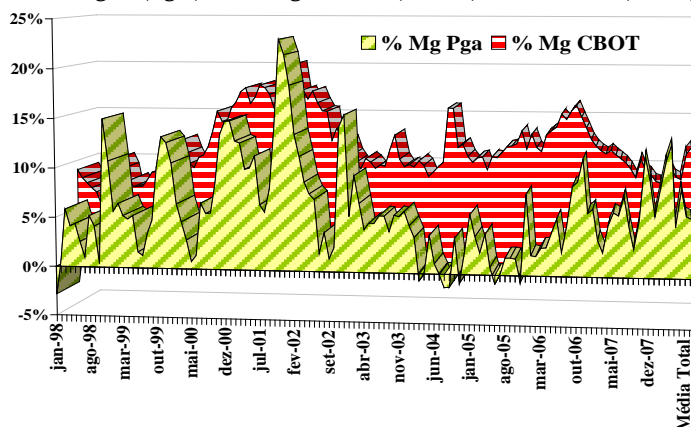
Gráfico 6-9: Esmagamento de soja no Brasil - participação do grupo ABCD no mercado (2005)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base na fonte Ary Oleofar Corretora de Mercadorias apud JAGGI (2005).

Gráfico 6-10: Esmagamento no Brasil - participação estrangeira no mercado (2005)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base na fonte Ary Oleofar Corretora de Mercadorias apud JAGGI (2005).

A atuação dessas grandes empresas integrando a produção de fertilizantes, infraestrutura de transporte e armazenagem, financiamento da produção e mercado financeiro garante-lhes a possibilidade de trabalhar com margens muito reduzidas na atividade de extração. Vale observar que mesmo a extração com solvente no Brasil apresenta rentabilidade inferior ao que se consegue, por exemplo, nos EUA, conforme apresentado no Gráfico 6-11.

Gráfico 6-11: Margem de contribuição no esmagamento da soja – cotações em Paranaguá (Pga.) e Chicago - EUA (CBOT) - 1998 - 2008 (em %)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base nos bancos de dados Abiove (2008), Aboissa (2008) e Paraná (2008).

Nesse contexto, a soja, na qualidade de uma "*commodity*", está diretamente subordinada ao mercado internacional, o que exige operadores com porte suficiente para atuar no mercado global. A formação dos preços da soja em grãos e seus derivados estão diretamente relacionados à capacidade de atuação em grande escala e em diversas regiões e países. Sendo assim, é fundamental para o projeto a observação dos seguintes requisitos:

(1) As operações com soja exigem conhecimento e experiência de longos anos;

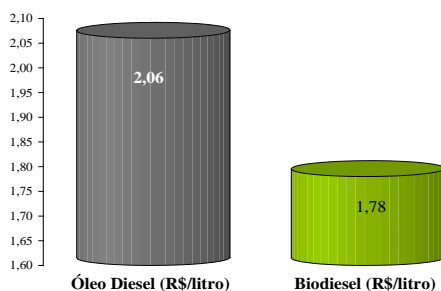
(2) O projeto deve ser flexível o suficiente para que seja possível suspender as operações por intervalos de tempo, ajustando-se a produção às flutuações dos preços no mercado. Neste sentido, para minimizar o risco das operações com soja, a avaliação econômico-financeira foi calculada para um cenário de ocupação de 50% da capacidade operacional das plantas;

(3) Também se recomenda buscar diversificar os tipos de matérias-primas que suprirão o projeto, desenvolvendo a produção de oleaginosas que não se enquadrem na categoria das "*commodities*".

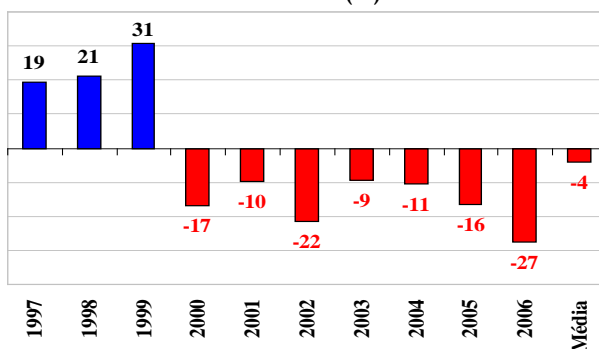
6.3.2. Biodiesel

A análise indicou que a unidade de produção do biodiesel e de concentração de glicerina, para o cenário de produção equivalente a 50% da sua capacidade operacional, pode alcançar uma TIR de 17% ao ano. Tal resultado reflete o crescimento projetado para o preço do petróleo e a estabilização do preço do óleo de soja, conforme demonstrado no Gráfico 6-8. Comparando-se a TIR à TMA de 5% percebe-se ter havido um elevado prêmio no projeto, o qual pode ser atribuído ao considerável risco inerente às atividades que envolvem a produção agrícola.

Para atingir tal taxa de retorno será necessário que o preço do óleo de soja mantenha-se nominalmente estável, bem como sua correlação com o óleo diesel, conforme proposto pelo relatório USDA (2009). Quando aplicada a TMA de 5% ao fluxo de caixa obteve-se um VPL de R$ 2.130 mil, que ainda não é suficiente para cobrir o VPL negativo gerado na unidade de Esmagamento. Nesse cenário obtém-se um custo por litro de biodiesel de R$ 1,78, contra o custo de óleo diesel de R$ 2,06, ambos sem ICMS, o que representa uma margem positiva para o biodiesel de 13,4%, conforme demonstrado no Gráfico 6-12.

Gráfico 6-12: Custo estimado do biodiesel x custo do óleo diesel (valores médios 2010/2018

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base nos resultados da análise econômico-financeira.

Quanto ao risco, é importante destacar as grandes variações e diferenças existentes entre as projeções anuais para o mercado de produtos agrícolas na base de dados do USDA. No Gráfico 6-13 e na Tabela 6-8 pode-se verificar as variações entre os valores estimados e os realizados para cada uma das projeções publicadas entre 1997 e 2006. Observe-se que até 1999 a maioria das projeções de preço foram superiores ao realizado e que, a partir de 2000, tais cotações projetadas foram inferiores às realizadas.

Gráfico 6-13: Óleo de soja – média das variações das projeções: 1997-2006 (%)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base em USDA (2008)

A grande maioria das variações é significativa e ocorre dentro do intervalo que vai de (-) 47% até (+) 72% e, no caso do desvio padrão, entre 12% e 29%.

Tabela 6-8: Óleo de soja - variações das projeções: 1997-2006 (%)

	Projeção de Preços para Óleo de Soja											
Relatório	96/97	97/98	98/99	99/00	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06	06/07	Média
1997	1	-14	12	44	61	43	13	-12	21	23		**19**
1998		-3	25	57	**72**	48	13	-14	14	13	-14	**21**
1999			34	63	73	48	15	-10	25	29	-0	**31**
2000				7	13	-7	-31	**-47**	-24	-16	-31	**-17**
2001					17	5	-17	-35	-9	-4	-24	**-10**
2002						-6	-26	-41	-16	-11	-29	**-22**
2003							-5	-21	4		-26	**-9**
2004								-13	-0	-3	-26	**-11**
2005									-0	-13	-36	**-16**
2006											-27	**-27**
Média	**1**	**-8**	**24**	**43**	**47**	**22**	**-5**	**-24**	**2**	**2**	**-24**	**-4**

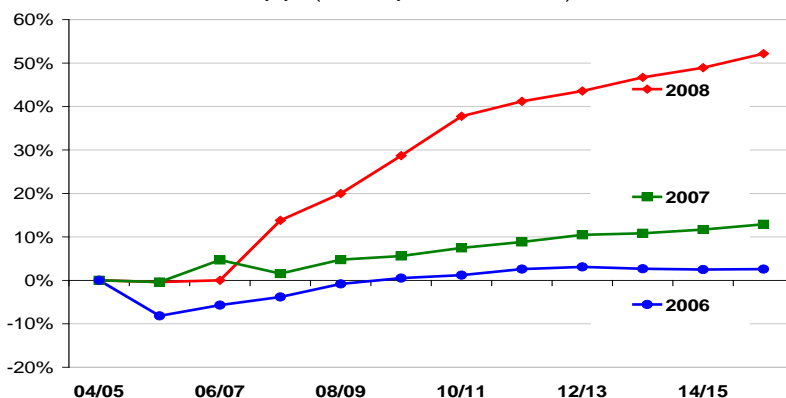
Obs: [(Preço Estimado / Preço Real) – 1] x 100.
Fonte: Tabela elaborada pelo autor com base nos relatórios USDA (1997 a 2007).

Para verificar a consistência dos números projetados pelo USDA, foram comparados os relatórios de 2006, 2007 e 2008, com os números da *Food and Agricultural Policy Research Institute (FAPRI)* para o mesmo período, a qual foi utilizada como base para as análises do biodiesel apresentadas em Brasil (2007) e Brasil (2008). Observe-se que todas as duas são financiadas pelo Governo dos EUA e utilizam metodologias diferentes nos seus cálculos. Na Tabela 6-9 e no Gráfico 6-14 pode-se verificar que, nas projeções publicadas nos anos 2006 e 2007, os resultados são muito próximos, mas ocorre um visível descolamento nas projeções publicadas em 2008.

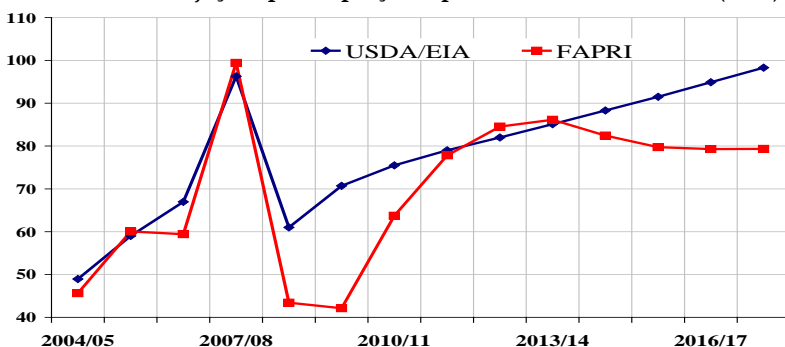
Tabela 6-9: Projeções de preços - USDA x FAPRI EM 2006/7/8 - (US$/t)

Óleo de Soja (US$/ton)	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09	09/10	10/11	11/12	12/13	13/14	14/15	15/16	Média
2008													
FAPRI	507	516	684	991	1.018	1.092	1.162	1.191	1.211	1.237	1.264	1.291	
USDA	507	518	684	871	849	849	843	843	843	843	849	849	
Variação	**0%**	**0%**	**0%**	**14%**	**20%**	**29%**	**38%**	**41%**	**44%**	**47%**	**49%**	**52%**	**37%**
2007													
FAPRI	507	516	600	672	727	745	746	744	743	745	751	759	
USDA	507	518	573	661	694	705	694	683	672	672	672	672	
Variação	**0%**	**0%**	**5%**	**2%**	**5%**	**6%**	**7%**	**9%**	**10%**	**11%**	**12%**	**13%**	**8%**
2006													
FAPRI	507	476	468	498	520	532	542	554	564	573	583	595	
USDA	507	518	496	518	525	529	536	540	547	558	569	580	
Variação	**0%**	**-8%**	**-6%**	**-4%**	**-1%**	**1%**	**1%**	**3%**	**3%**	**3%**	**2%**	**3%**	**1%**

Fonte: Tabela elaborada pelo autor com dados extraídos de FAPRI (2006/2007 e 2008) e USDA (2006/2007/2008)

Gráfico 6-14: Variação nas projeções de preços para óleo de soja em 2006/7/8 (FAPRI / USDA - em %)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com dados extraídos de FAPRI (2006/2007 e 2008) e USDA (2006/2007/2008).

Também ocorre uma grande variação entre as projeções da USDA (2009) e FAPRI (2009) para o comportamento do preço do barril de petróleo, como pode ser visto no Gráfico 6-15.

Gráfico 6-15: Projeções para o preço do petróleo USDA X FAPRI (2009)

Obs: US$/barril.
Fonte: Gráfico elaborado pelo autor com base nos dados de USDA (2009) e FAPRI (2009).

As significativas variações entre as projeções e os preços realizados encontradas na base de dados USDA, além do desolamento entre essa base

e as projeções da FAPRI em 2008, são fortes evidências de que o projeto apresenta elevado risco enquanto estiver baseado no óleo de soja. São necessários mais estudos com outras oleaginosas para verificar se é possível reduzir o risco dos projetos de biodiesel. O grande problema é que algumas propostas como, por exemplo, aquelas baseadas no óleo extraído do pinhão manso, não terão a mesma base de dados histórica e, neste caso, a análise entraria na esfera da incerteza.

Para implantar o projeto será necessário adotar estratégias de mitigação de risco e, entre as várias medidas possíveis, também se optou por considerar na análise uma taxa de ocupação de 50% da capacidade da planta de biodiesel.

6.3.3. Fábrica de Ração

A análise econômico-financeira indicou que a fábrica de ração pode atingir uma TIR de 13% para uma produção correspondente a 50% da capacidade, distribuída na seguinte proporção: ração para aves: 27%, ração para suínos: 35% e ração para gado leiteiro: 38%. Segundo a análise, a ração para suínos gera uma margem de contribuição de 20%, a de aves uma margem 11% e a de gado leiteiro 7%. Apesar de apresentar uma posição de menor risco no empreendimento, optou-se por também ocupar 50% da capacidade produtiva. Caso a escolha seja pela produção de ração para gado leiteiro (ruminantes), será necessário aumentar a taxa de ocupação da capacidade produtiva para atingir o mesmo resultado. Para a TMA de 5%, o projeto alcançou um VPL de R$ 2.485 mil, neste caso suficiente para, junto com o biodiesel, cobrir o resultado negativo da unidade de esmagamento e ainda gerar um saldo positivo líquido de R$ 765 mil (12% do investimento inicial).

Diferentemente do biodiesel, cuja rentabilidade é pautada por um fator exógeno à agricultura __ o óleo diesel, no caso da ração seus preços flutuam conforme oscilam os preços da soja e do milho, que normalmente são repassados para a cadeia produtiva e incorporados ao preço da carne, leite e derivados. Também se deve considerar que a ração está inserida na complexa cadeia produtiva agroindustrial, cujos produtos finais diferenciados admitem adaptações sazonais e possuem elasticidade suficiente para possibilitar o balanceamento da lucratividade.

Observe-se que a opção pela ração para não ruminantes é a que terá maior margem de contribuição, permitindo reduzir a taxa de ocupação da capacidade da fábrica e com isso reduzir o risco do empreendimento.

6.3.4. O complexo agroindustrial

A análise do resultado consolidado indicou que a fábrica de ração é decisiva para viabilizar o projeto, o que torna o empreendimento mais complexo. Neste cenário, o biodiesel deve ser classificado como apenas um subproduto (16%) da cadeia produtiva (ver Gráfico 6-16), subordinado ao mercado de ração. É importante destacar que, quando o biodiesel é adicionado à produção de carnes e leite, sua participação é de apenas 10% do faturamento total, conforme Gráfico 6-17.

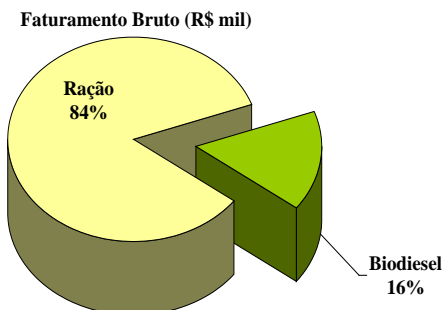
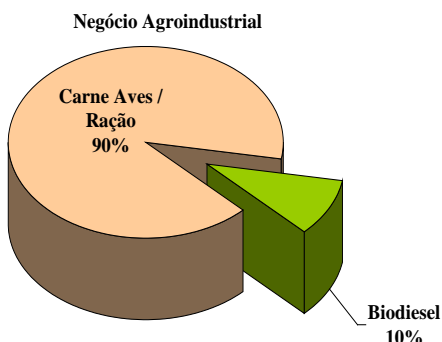
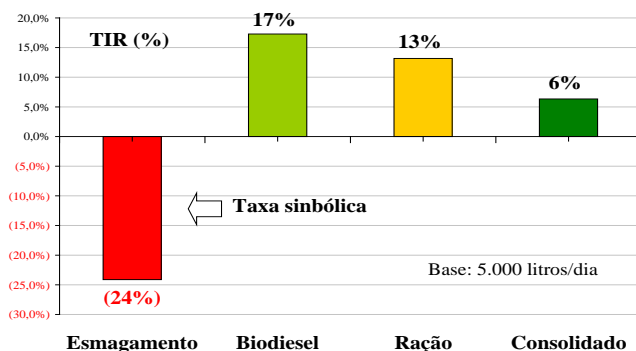
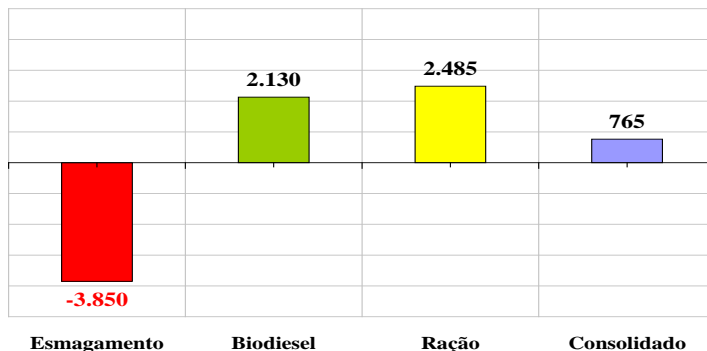
Gráfico 6-16: Participação do biodiesel no faturamento total do projeto (em %)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor

Gráfico 6-17: Participação do biodiesel no faturamento total negócio de carnes, leite e derivados (em %)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor

Sendo assim, o sucesso do negócio dependerá da correta inserção da unidade de biodiesel numa agroindústria que já opere no mercado, cujos administradores dominem tanto a produção rural como o processamento industrial dos produtos agrícolas. O resultado final indicou que, no cenário analisado, o negócio consolidado tem chances de ser viável, pois pode atingir uma TIR de 6,3%, maior que a TMA de 5%, conforme Gráfico 6-18 e Gráfico 6-19.

Gráfico 6-18: Taxa Interna de Retorno - TIR (em %)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor

A análise também indica que para atrair investimentos para o negócio do biodiesel será necessária a implantação de políticas públicas que permitam reduzir a elevada taxa de risco observada no esmagamento e na produção do biodiesel.

Gráfico 6-19: Valor Presente Líquido para TMA de 5% ao ano (R$ mil)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor

No contexto analisado, a atividade do esmagamento só se justifica no projeto se estiver inserida no contexto estratégico de conquistar maior autonomia para atuar no mercado de produtos agrícolas em pequena escala, visando à emancipação do pequeno produtor rural. Com relação à soja como matéria-prima, seria importante ampliar o estudo para a hipótese de utilização de soja orgânica ou convencional, que atingem segmentos diferenciados do mercado.

Gráfico 6-20: Consumo anual médio de matérias-primas (em toneladas)

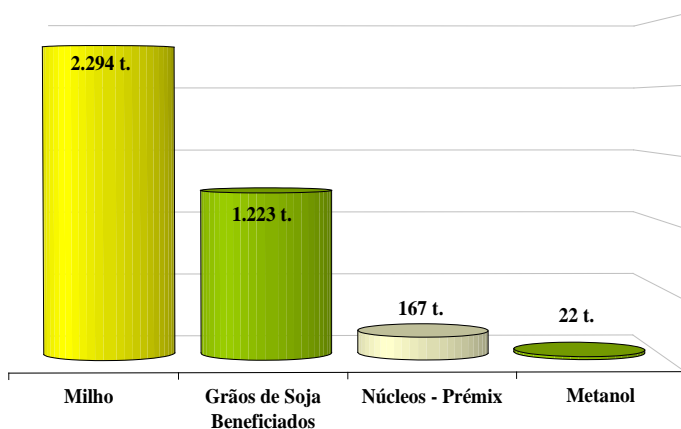
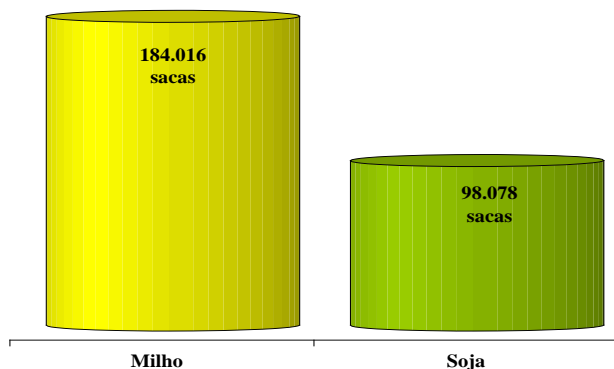
2.294 t.
1.223 t.
167 t.
22 t.
Milho
Grãos de Soja Beneficiados
Núcleos - Prémix
Metanol

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor

Gráfico 6-21: Safra anual para abastecer o projeto (em sacas)

Fonte: Gráfico elaborado pelo autor

O resultado consolidado indica, apesar de aumentar a complexidade do empreendimento, a fábrica de ração é fundamental para a viabilidade do projeto. O biodiesel nesse contexto torna-se apenas mais um produto da cadeia produtiva, representando 16% do total (ver Gráfico 6-16), estando este vinculado à demanda de ração. No Gráfico 6-17 percebe-se que ao avançar o estudo para a produção de carnes e leite, a participação do biodiesel no faturamento total cai para apenas 10.

6.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

A análise econômico-financeira demonstrou que o projeto reúne as condições necessárias para ser viável, mas, devido à complexidade operacional e ao risco do setor agroindustrial, é recomendável que o investimento seja realizado inicialmente como pesquisa e desenvolvimento. É provável que após três anos de operações contínuas e coleta qualificada de informações da produção, do mercado e dos resultados, se possa avaliar, com o grau de segurança e de conhecimento necessários, a possível entrada da Copel no negócio do biodiesel. Se inicialmente esperava-se que os investimentos e esforços estivessem restritos à fábrica de biodiesel e de glicerina, os estudos apontaram para um contexto no qual é de fundamental importância o envolvimento dos pesquisadores no complexo mundo agroindustrial para garantir um mínimo de rentabilidade e de mitigação de riscos.

Nesse contexto, é importante que o desenvolvimento e a implantação do projeto ocorram em parceria com organizações que tradicionalmente atuam no mercado agroindustrial, cujos administradores e operadores detenham a tecnologia de produção, comercialização e gestão do negócio de ração, criação de aves, suínos e produção do leite e seus derivados. Também será necessária a participação direta do Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar, parceiro que possui experiência com a produção de biodiesel a partir do seu módulo piloto e das suas pesquisas no campo dos motores a biodiesel. Sua presença será também fundamental no processo de aquisição da fábrica, implantação dos equipamentos, treinamento de operadores, laboratorista e gerente da fábrica, assistência técnica aos consumidores do biodiesel, elaboração de análises e certificação de qualidade do combustível.

A análise econômico-financeira não oferece resultados definitivos ou categóricos, mas apenas alguns subsídios e indicadores para a tomada de decisão. É fundamental que os gestores tenham consciência das limitações

desse modelo, e do fato que ele jamais conseguirá abranger a complexa e dinâmica realidade dos projetos e empreendimentos. Neste sentido, é importante destacar que a maioria dos dados utilizados para alimentar a análise como, por exemplo, o balanço de massa e os preços de matérias-primas, são todos teóricos com alguns ajustes para a realidade operacional estimados em laboratório. Para aperfeiçoar o modelo e obter uma avaliação mais consistente, é imprescindível a coleta de dados operacionais em campo. Para tanto, recomenda-se que, ao implantar o projeto na forma de P&D, sejam reservados recursos para os investimentos necessários tanto em profissionais, bem como em sistemas de controle, de apontamento de dados operacionais e de cálculo do custo industrial para as diversas unidades e produtos.

Para obter maior grau de segurança na avaliação também será preciso estender a pesquisa e a modelagem econômico-financeira para as áreas de criação de aves, suínos e produção do leite, frigorífico, processamento industrial da carne e laticínios, de tal forma que se possa abranger a maior parte da cadeia produtiva. É importante lembrar que a unidade de processamento de carnes poderá ser mais um importante fornecedor de matéria-prima para a produção de biodiesel a partir da gordura animal.

O investimento em pesquisa também deverá contemplar recursos para o desenvolvimento e inovação na área de extração do óleo, seja no processo mecânico ou no processo químico, como, por exemplo, a utilização de álcool. Também deverão ser destinados recursos para pesquisa, desenvolvimento e implantação do cultivo, em escala, de oleaginosas que possam substituir a soja como principal matéria-prima, com, por exemplo, aperfeiçoamento das técnicas e espécies para culturas de inverno.

No campo das políticas públicas, os estudos e a análise econômico-financeira apontam para a necessidade de aperfeiçoamentos das políticas para o setor, tanto na esfera federal como na estadual. Em princípio, as políticas para o biodiesel têm como enfoque principal a produção de energia, mas a análise demonstra que a questão mais importante e complexa é a produção de alimentos, sendo o biodiesel apenas o resíduo do processo. Isto posto, as políticas públicas devem centrar a produção agroindustrial de alimentos e destinar o óleo residual para a produção de energia. O modelo atual é viável para os ambientes norte-americano e europeu, que possuem recursos públicos e complexos sistemas de subsídios diretos e indiretos para a produção agroindustrial e de energia.

A análise deste projeto indica que algumas iniciativas poderiam contribuir de forma significativa para viabilizar empreendimentos voltados para a produção de alimentos e de biodiesel. Uma delas seria a desoneração fiscal federal e estadual de toda a cadeia produtiva envolvida no projeto, observadas algumas condições, como, por exemplo, empreendimentos de baixa capacidade produtiva, ancorados em cooperativas formadas e controladas majoritariamente por pequenos agricultores, e que destinam o biodiesel produzido para o consumo dos próprios cooperados. Para projetos de grande escala poderiam ser implantadas desonerações seletivas para projetos ancorados em complexos agroindustriais voltados para a produção de determinados alimentos, instalados em regiões consideradas socialmente críticas e voltados ao abastecimento de regiões selecionadas do mercado interno.

Quanto à soja, é necessário rever a política atual para o produto e criar mecanismos de incentivos para a sua industrialização no Brasil. Tais mecanismos também devem promover a descentralização da cadeia produtiva e reverter a tendência de concentração e oligopolização do mercado. Caso não seja possível desenvolver tal política, o Estado deve promover ações mais agressivas de incentivos à substituição da soja como principal fonte para a produção do biodiesel.

Finalmente, os estudos demonstraram que o Projeto Paraná Biodiesel apresenta grandes desafios, como a tecnologia para produção economicamente viável em pequena escala, articulação de pequenos produtores rurais e suas cooperativas, técnicas agrícolas, logística e industrialização de oleaginosas, produção e distribuição de alimentos, e, por fim, e talvez a parte menos complicada de todas, a produção do biodiesel.

6.5. REFERÊNCIAS

ABIOVE. *Dados do Complexo Soja*. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE. São Paulo, 2008. Disponível em <http://www.abiove.com.br/> Acesso em 15 ago. 2008.

ABOISSA Óleos Vegetais. [2008]. Disponível em <http://www.aboissa.com. br>. Acesso 15 ago. 2008.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Síntese dos Preços Praticados. Município: Francisco Beltrão. Tabela 3.21 - Preço

médio do óleo diesel ao consumidor, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2001/2007. Período: de 07 jun. 2008 a 13 jun. 2008. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Por_Municipio_Posto.asp> Acesso em 16 fev. 2009.

ANP. *Resolução ANP nº 7*, de 19.3.2008 - DOU 20 mar. 2008. Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml> Acesso me 24 de julho de 2009.

BACEN. Banco Central do Brasil. Comitê de Política Monetária (Copom) Sistema de Metas para a Inflação. *Atas do Copom 144ª Reunião*. Brasília, 30 jul. 2009. <www.bcb.gov.br> Acesso em 3 de ago. 2009.

BM&F. Bolsa de Mercadorias & Futuros. [2008]. Banco de dados disponível em <http://www.bmfbovespa.com.br/portugues/Home.asp>. Acesso em 15 ago. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Gabinete do Ministro. *Portaria Nº 795*. Aprova as normas de identidade, qualidade, embalagem, marcação e apresentação do óleo e do farelo de soja. Brasília, 15 dez. 1993. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/> Acesso 15 ago. 2008.

_______. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Gabinete do Ministro. *Instrução Normativa Nº 49*. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados... Brasília 22 dez. 2006. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov. br> Acesso 15 ago. 2008.

_______. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. *Plano decenal de expansão de energia: 2007/2016*. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME, 2007. Volume 1 e 2. Disponível em < http://www.mme.gov.br/> Acesso em 25 ago. 2008.

_______. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. *Plano Decenal de Expansão de Energia - PDE 2008/2017*. Oferta de Biocombustíveis Líquidos. Em processo de consulta pública. Brasília: MME, [2008]. Disponível em <http:// www.mme.gov.br/spe/menu/publicacoes.html> Acesso em 15 jul. 2009.

CANZIANI, José Roberto Fernandes, GUIMARÃES, Vânia, Di Addario, WATANABE, Melissa. *Cadeia produtiva da soja*. Curso de Pós-Graduação em Agronegócio, Departamento de Economia Rural e Extensão – DERE, Setor de Ciências Agrárias - SCA. Curitiba, UFPR, jul. 2008. [mimeo].

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA. [2008] Disponível em <http://www.cepea.esalq.usp.br/cepea/>. Acesso em 15 ago. 2008.

DOE/EIA (2008 e 2009). *Annual Energy Outlook (2008 e 2009*). With Projections to 2030. Energy Information Administration Office of Integrated Analysis and Forecasting U.S. Department of Energy. Washington, 2008 e 2009. Disponível em <www.eia.doe.gov>. Acesso em 15 jun. 2009.

FAPRI: 1996 – 2009. *Overview: FAPRI 1996 a 2009 Agricultural Outlook*. FAPRI - Food and Agricultural Policy Research Institute. Iowa State University's Center for

Agricultural and Rural Development (CARD) and the University of Missouri-Columbia. Disponível em: <http:// www.fapri.org>. Acesso em 15 ago. 2008.

IPARDES. *Relatório de pesquisa*. Subsídios à implantação de uma mini-usina de produção de biodiesel na Região Sudoeste do Paraná. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES. Curitiba, dez. 2008.

JAGGI, Marlene. *A ameaça vem da Argentina*. Revista EXAME. 11 ago. 2005. Portal EXAME. Disponível em < http://portalexame.abril.com. br>. Acesso em 15 jun. 2008.

LEVY, Noel M. OLIVEIRA, Francisco. *Projeto Paraná Biodiesel: viabilidade ambiental visando à implantação de micro usinas de biodiesel em sistemas cooperativos da agricultura familiar - SCAF*. Curitiba, Copel, 2009. Em fase de publicação no 4º Congresso Internacional de Bioenergia. Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energias Renováveis. Curitiba, 2009.

METHANEX Monthly Average Regional *Posted Contract Price History*, jul. 2009. Disponível em <http://www.methanex.com>. Acesso em 15 jul. 2009.

PARANÁ. Governo do Estado do Paraná. *Decreto Nº 2101*. Curitiba, DO, nº 6602, 10 nov. 2003. Disponível <http://celepar7cta.pr.gov.br/SEEG/ sumulas.nsf/> Acesso em 15 ago. 2008

________. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB. Departamento de Economia Rural – DERAL. Sistema de Informação do Mercado Agrícola – SIMA. *Cotação Soja Industrial e Milho saca 60 kg*. Curitiba, 2008. Disponível em <http://celepar7.pr.gov.br/ sima/>. Acesso em 15 ago. 2008.

________. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB. Departamento de Economia Rural – DERAL. Sistema de Informação do Mercado Agrícola – SIMA. *Cotação da Ração Animal*. Curitiba, 2008b.

USDA 1996 a 2009. Agricultural Baseline Projections (1996 – 2009). United States Department of Agriculture. Washington, D. C. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov>. Acesso em: 15 abr. 2009.

______ 2008. USDA Agricultural Projections to 2017. United States Department of Agriculture. Washington, D. C, USDA, fev. 2008. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov>. Acesso em: 15 abr. 2009.

______ 2009. USDA Agricultural Projections to 2018. United States Department of Agriculture. Washington, D. C, USDA, fev. 2009. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov>. Acesso em: 15 abr. 2009.

7

METAHALOISITA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA ESTERIFICAÇÃO (M) ETÍLICA DE ÁCIDO LÁURICO

Leandro Zatta, Andersson Barison, Caroline Werner Pereira da Silva & Fernando Wypych

RESUMO

Metahaloisita ativada com ácido fosfórico foi avaliada como catalisador heterogêneo na esterificação de ácido láurico. Os materiais obtidos foram caracterizados por várias técnicas instrumentais e apresentaram características de silicoaluminofosfatos de baixa cristalinidade (SAPOS), com características ácidas. As reações de esterificação foram conduzidas com diferentes razões molares e percentagens de catalisador, com um tempo fixo de duas horas e à uma temperatura de 160 °C, condições otimizadas através de um estudo prévio. As conversões obtidas foram de 92,83% e 80,99%, para as esterificações metílicas e etílicas, respectivamente. Os resultados são superiores aos obtidos para as conversões térmicas nas mesmas condições experimentais, qualificando a metahaloisita ativada como um catalisador heterogêneo promissor e de baixo custo para reações de esterificação de ácidos graxos.

Palavras-chave: ácido láurico, esterificação, catálise heterogênea, metahaloisita, ésteres de ácidos graxos, biodiesel, catalisador.

7.1. INTRODUÇÃO

A reação de esterificação é amplamente empregada em vários processos industriais. Os ésteres produzidos são usados com frequência como solventes, plastificantes, aromatizantes, perfumes e como precursores para uma série de produtos farmacêuticos e, agroquímicos, entre outros compostos[1]. Na produção de biodiesel o processo de transesterificação é preferível à esterificação devido à maior disponibilidade de matérias-primas naturais ricas em triacilglireróis[2] .O processo de esterificação entretanto tem sua importância por ser um processo alternativo, pois possibilita a utilização de matérias ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos. Também podem ser utilizados como materiais graxos as borras ácidas, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal como a banha ou o sebo[3-5]. Esses materiais graxos apresentam menor custo agregado em relação à matéria utilizada no processo de transesterificação[6]. Comumente emprega-se em reações de esterificação o ácido sulfúrico concentrado como catalisador homogêneo, em que há formação indesejada de resíduos altamente ácidos, os quais necessitam serem neutralizados e/ou removidos para evitar problemas ambientais[7].

A catálise heterogênea é um tema de grande discussão em reações orgânicas de forma geral, pois agrega vantagens técnicas importantes em relação à catálise em meio homogêneo. Em geral catalisadores heterogêneos permitem contornar vários problemas existentes na catálise homogênea e adicionam ao processo vantagens como a menor toxicidade, possibilidade de reuso/reciclagem do catalisador, não corrosividade de instalações, facilidade de manuseio e de separação do meio reacional[5] e fatores ecológicos que caracterizam alguns catalisadores heterogêneos como ambientalmente "amigáveis" ou "corretos"[8,9]. Muitos estudos na literatura descrevem catalisadores sólidos em reações orgânicas, destacando-se as resinas de troca-iônica, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos de origem natural (argilominerais), polímeros e, metais suportados em matrizes de sílica, entre outros. Uma característica que em geral alguns destes materiais apresentam é a existência de sítios ácidos de Lewis e/ou de Brönsted, necessários para promoverem a reação[1,5,6,9-11].

Desde o surgimento da indústria petroquímica, os argilominerais são empregados como catalisadores heterogêneos no processo de craqueamento[12], os quais se destacam por serem materiais de origens

naturais, abundantes, de baixo custo[13] e por apresentarem a possibilidade de serem submetidos à modificações químicas, como a ativação ácida ou alcalina.

De forma geral, quando argilominerais reagem com ácidos, os cátions da folha octaédrica são lixiviados seletivamente[14] causando desagregação das partículas, eliminação de impurezas, alteração da composição química e estrutural[13] Os cátions removidos são inseridos em poros formados pelo processo de lixiviação, onde dependendo do argilomineral e das condições empregadas, sítios ácidos de Brönsted e Lewis são gerados[15]. Além disso, comumente são introduzidas propriedades como mesoporosidade permanente, aumento da área superficial e na densidade de centros ácidos, características desejáveis para um bom catalisador[16-18]. Os argilominerais do grupo da caulinita (caulinita, haloisita, nacrita e diquita) são materiais de alta passividade química. Não ocorrem mudanças significativas quando submetidos a ataques ácidos, mesmo sob condições de alta concentração e temperatura[13]. Uma maneira mais eficiente de promover a ativação ácida é precedida de uma calcinação dos argilominerais, a qual promove a desidroxilação das estruturas, gerando uma mistura de óxidos nanoestruturados, de maior reatividade química[19]. A facilidade do ataque ácido na metacaulinita (fase desidroxilada da caulinita) é explicada pelo fato de que o alumínio constituinte da folha octaédrica da lamela deste argilomineral, conforme diminui sua coordenação, passando de Al^{VI} para Al^{V} e Al^{IV}, torna-se mais reativo e sensível ao processo de lixiviação[19]. Mesmo com a presença de outros cátions substituintes na folha octaédrica, como ferro ou magnésio, a lixiviação destas espécies também ocorre[14,20]. Devido às propriedades adquiridas após tratamento os argilominerais calcinados e ativadas com ácidos, esses materiais podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos eficientes, os quais possuem um baixo custo e podem ser aplicados em uma série de reações químicas comuns na indústria[12]. Para a caulinita existem muitos trabalhos descritos na literatura tratando de ativações ácidas, entretanto o seu polimorfo a haloisita é pouco explorado, motivando assim a investigação das modificações químicas deste argilomineral causadas pelo tratamento térmico e subsequente ativação ácida.

A haloisita ocorre em duas modificações polimórficas, a haloisita 7 Å ou haloisita anidra, com a composição igual da caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e a Haloisita 10 Å com a fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$. Além das duas formulações existe a possibilidade de se hidratar a caulinita, porém a

composição desta é diferente das haloisitas de tal forma que não se deve confundir a caulinita hidratada que só pode ser preparada em laboratório após alguns procedimentos químicos, com as haloisitas naturais[21]. O processo de desidratação da haloisita promove a remoção das moléculas de água interlamelares em uma temperatura relativamente baixa (menos de 100 °C) de tal forma que a haloisita desidratada passa a ter uma composição química idêntica a da caulinita. Devido às tensões estruturais, a haloisita se apresenta na forma de rolos mais ou menos ordenados, expondo os planos de oxigênios para fora dos rolos. Além da forma "tubular", a haloisita também pode ser apresentar na forma de esferas ou partículas de formatos variados.

Baseado nos antecedentes e na necessidade de se produzir catalisadores alternativos para a produção de biocombustíveis a partir do processamento de materiais graxos, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial do argilomineral haloisita calcinado e ativado com ácido fosfórico, em reações de esterificação (m) etílica do ácido láurico.

7.2. METODOLOGIA

Haloisita (H), Halloysite Premium, foi obtida pela Imerys Tableware, de origem da baía Matauri, Nova Zelândia e gentilmente cedida para este estudo, a qual não sofreu nenhum tratamento de purificação prévio. O ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$, 98%), o metanol (99,8%) e o etanol (99,8%), foram adquiridos da VETEC, QEEL e Synth, respectivamente.

7.2.1. Ativação com ácido fosfórico

Cerca de 5 g da haloisita foram calcinados, em mufla à 600 ºC, com rampa de aquecimento de 10 °C.min^{-1} até 500 °C durante 10 min e em seguida com rampa de 5 °C.min^{-1} até 600 °C durante 350 minutos. A temperatura foi escolhida baseada no processo de desidroxilação do material que se completa na temperatura de aproximadamente 550 °C[22]. Em temperaturas superiores à 750 °C, a metahaloisita mostra sinais de cristalinidade, o que dificultaria o processo de ativação. Após a calcinação, a ativação ácida foi realizada em um balão de fundo chato acoplado a um condensador de refluxo. A reação foi conduzida na proporção 1:4 (massa de sólido: volume de solução) com ácido fosfórico na concentração de 4 mol/L^{-1}, agitação vigorosa e temperatura de 100 ºC durante 4 horas. As condições experimentais descritas nesse trabalho foram determinadas a partir de ensaios prévios no qual se variou o tempo, a temperatura e a concentração do ácido fosfórico. Após estas etapas, a amostra foi lavada até apresentar

pH próximo à 7, seca em estufa à 110 °C durante 24 h e em seguida em mufla à 250 °C durante 2 horas.

A haloisita e seus derivados calcinados e ativados foram caracterizados pelas técnicas de difração de Raios X (XRD), espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X (XRF), ressonância magnética nuclear (RMN) de sólidos, medidas de área superficial (BET) e detecção de sítios ácidos através de adsorção de piridina.

7.2.2. Instrumentação

As medidas de difração de raios X pelo método de pó (XRPD) foram obtidas depositando-se os materiais em portas-amostra de vidro neutro, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre CuK_α= 1,5418 Å, corrente de 30 mA e tensão de 40 KV, uma velocidade de 2 $^o.min^{-1}$ e passo de 0,02 graus.

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500 GX, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. Os espectros de XRF foram obtidos utilizando um espectrômetro Philips PW2400, onde as amostras previamente calcinadas foram dispostas em uma porta-amostra plástico coberto com um filme de polipropileno, sob atmosfera de hélio. A quantificação foi realizada com o *software* IQ+Analytical utilizando programação semiquantitativa.

Os espectros de RMN no estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE 400, operando a um campo magnético de 9,4 Tesla, observando os núcleos de $^{[29]}$Si, $^{[27]}$Al e $^{[31]}$P nas frequências de 79,5, 104,3 e 161,9 MHz, respectivamente, utilizando a técnica *Magic Angle Spinning (MAS)*. Para isto, as amostras foram acondicionadas em rotores (cápsulas) de zircônio de 4 mm de diâmetro e giradas no ângulo mágico (54,74^o) à velocidades de 5, 6 e 8 kHz para a aquisição dos espectros de $^{[27]}$Al, $^{[31]}$P e $^{[29]}$Si, respectivamente. Os espectros de RMN MAS de $^{[27]}$Al foram obtidos através de pulsos de excitação de 90° com duração de 12,75 μs, tempo de aquisição de 0,40 s, intervalo de relaxação de 1,0 s, janela espectral de ~390 ppm e acúmulo de 256 transientes. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao sinal do $Al_2(SO_4)_3$ sólido, em 0,0 ppm. Os espectros de $^{[29]}$Si foram obtidos com pulsos de excitação de 30° com duração de 3,6 μs, tempo de aquisição de 0,51 s, intervalo de relaxação de 15,0 s, janela espectral de ~400 ppm e acúmulo de 256 transientes. Os

deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal de TMSP (trimetilsilpropianato de sódio) sólido em 0,0 ppm. Os espectros de [31]P foram obtidos com pulsos de excitação de 30° com duração de 6,6 μs, tempo de aquisição de 0,22 s, intervalo de relaxação de 15,0 s, janela espectral de 464 ppm e acúmulo de 100 transientes. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal de uma solução aquosa de H_3PO_4 85%, em 0,0 ppm. As isotermas de adsorção de nitrogênio (BET) foram obtidas em um analisador de sorção de gás Quantachrome, modelo NOVA 2000, e as amostras foram pré-tratadas com aquecimento à 300 ºC sob vácuo durante duas horas. As análises foram realizadas em temperatura de nitrogênio líquido. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método de pontos-múltiplos, baseado em *Brunauer-Emmet-Teller (BET)*.

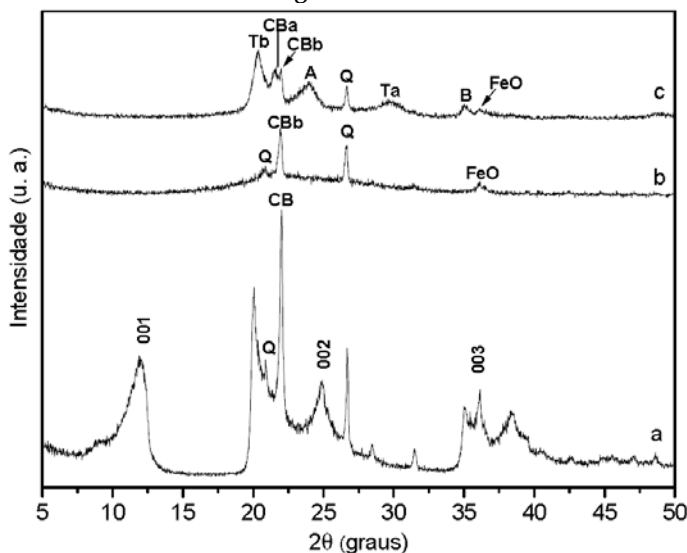
Os materiais foram submetidos à determinação qualitativa de sítios ácidos de *Brönsted* e *Lewis* pela técnica de espectroscopia de infravermelho utilizando como molécula sonda a piridina. As amostras foram inicialmente aquecidas a 200 ºC durante uma hora, em seguida 0,01 g de material foi depositado em 5 mL de piridina durante 4 horas, à temperatura ambiente sendo o excesso de piridina removido por evaporação à 100 °C durante 1 hora.

7.2.3. Reações de esterificação

Todas as reações foram conduzidas em um reator *Cyclone Buchiglasuster*, modelo miniclave drive. A pressão interna do vaso de reação correspondeu à pressão de vapor do componente mais volátil da mistura, ou seja, o metanol/etanol. Após as reações, o catalisador utilizado foi separado do meio reacional por centrifugação e o excesso de álcool foi recuperado por rota-evaporação. O material sólido foi lavado com 15 mL da mistura etanol/hexano na proporção 1:1, centrifugado e seco em estufa à 90 ºC durante 12 horas. Foram empregadas também como condições padrões em todas as reações, tempos de 2 horas, temperatura de 160 °C e agitação de 500 rpm. As reações de esterificação do ácido láurico com metanol foram realizadas nas razões molares (RM) 3,5:1; 6:1 e 12:1 (álcool:ácido láurico) e com etanol anidro, nas RM 6:1 e 12:1, empregando concentrações 4, 8 e 12% de catalisador. As conversões do ácido láurico foram quantificadas através da determinação do número de ácidos livres, pelo método patenteado pela *American Oil Chemist's Society* (Sociedade Americana de Químicos de Óleos) - AOCS - Ca-5a-40.

7.3. Resultados alcançados

Os difratogramas de raios X da haloisita, da metahaloisita e do material derivado da ativação com ácido fosfórico são mostrados no Gráfico 7-1. As sequências de reflexões basais da haloisita (001, 002 e 003) são indexadas em seu difratograma. A distância basal para o pico 003 determinada pela lei de *Bragg* da haloisita é 7,42 Å, o qual está de acordo com o que é descrito na literatura, tratando-se de uma amostra de halosita desidratada 23. Verifica-se pela técnica de XRPD que o tratamento térmico à 600 ºC transforma a haloisita cristalina -- Gráfico 7-1 (a), em uma fase amorfa dos óxidos constituintes do argilomineral de partida (metahaloisita).

Gráfico 7-1: Difratogramas de raios X da haloisita

H (a), metahaloisita – MH (b) e metahaloisita ativada – MHA (c). Q = quartzo, CBb = cristobalita baixa temperatura, CBa = cristobalita alta temperatura, Tb = tridimita baixa temperatura, A em 3,70 Å e B em 2,53 Å = picos não identificados, Ta = tridimita alta temperatura e FeO[23-27].
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Os picos nos difratogramas representados por "Q" em 4,25 e 3,34 Å se devem a presença de quartzo, FeO apresenta um pico em 2,49 Å[24,25] e o pico "CBa" em 4,04 Å se deve à presença de cristobalita (variedade polimórfica - alta temperatura)[26]. Para a amostra MHA verifica-se a

presença de picos distintos de seu precursor, sendo alguns destes referentes à formação de polimorfos de sílica devido ao processo de lixiviação do alumínio. São observados, além do pico de cristobalita de baixa temperatura (CBb) (também presente no precursor na metahaloisita), picos de cristobalita em 4,11 Å (CBa – alta temperatura), tridimita de baixa (Tb) e alta temperatura (Ta) em 4,36 e 3,01 Å, respectivamente[27]. Picos largos, relativos à materiais não identificados, são indicados pelas letras A em 4,11 Å e B em 2,53 Å.

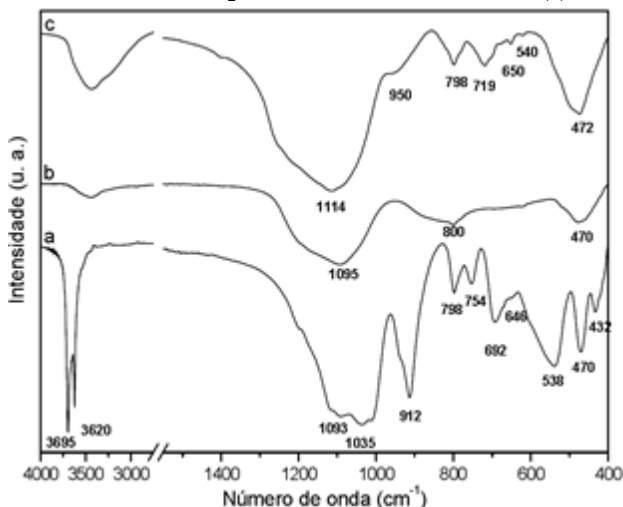
O espectro de FTIR da metahaloisita é simplificado em relação ao da haloisita (Gráfico 7-2)[28-31], apresentando três bandas principais de vibrações, nas quais há sobreposição das vibrações características da haloisita, devido à desidroxilação da estrutura causada pelo tratamento térmico. As bandas em 470 e 800 cm^{-1} são vibrações Si-O e se devem à sílica tetracoordenada[32], para a última ainda indica a presença de cristobalita[33]. A banda em 1095 cm^{-1} indica a sílica amorfa. Não são verificadas as vibrações dos grupamentos OH estruturais, o que está em acordo com as medidas de RXPD. Para a amostra de metahaloisita ativada observa-se que a vibração em 798 cm^{-1} do estiramento simétrico Si-O característico da sílica[34], torna-se melhor definido. A banda em 470 cm^{-1} de flexão Si-O-Si torna-se mais larga devido à sobreposição com vibrações P-O-P (~470 cm^{-1}) indicando a presença de fosfato. As vibrações de flexão Al-O e O=P-O em 650 cm^{-1} e 540 cm^{-1}, reforçam o fato de que ocorreu a formação de fosfato de alumínio no material, a presença desta espécie foi confirmada pelas técnicas de XRF (Tabela 7-1). A vibração em 950 cm^{-1} demonstra que houve a formação de grupos silanóis (Si-OH), devido à ativação com o ácido fosfórico[14,35].

Tabela 7-1: Composição química da haloisita (H), metahaloisita (MH) e ativado com ácido fosfórico (MHA), determinadas por fluorescência de raios X (XRF)

Amostra	Composição (m/m)					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	TiO_2/CaO	P. F.
H	57,0	24,4	1,2	1,1	0,4	15,6
MH	66,3	28,5	1,3	1,2	0,5	2,0
MHA	44,9	20,9	0,2	25,6	0,8	8,37

Obs: P. F. = perda ao fogo.
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Analisando os dados da Tabela 7-1, observa-se que a haloisita possui uma relação SiO_2/Al_2O_3 = 2,336, a qual é muito superior à relação teórica, relativa à formulação $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (SiO_2/Al_2O_3 = 1,178 e PF = 13,96%), devido à presença de sílica cristalina e amorfa, como contaminantes, em teores expressivos. Essa relação se mantém próxima para a metahaloisita (2,326) porém no caso da metahaloisita ativada, essa relação é reduzida à 2,148 e observa-se um aumento expressivo no teor de fósforo na amostra, o qual corresponde à incorporação do fosfato. A perda ao fogo de 15,6% é próxima do valor teórico de 13,96%, relacionado à formulação ideal da haloisita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)[21]. As pequenas diferenças se devem aos contaminantes, como observado por difração de raios X (Gráfico 7-1). As mudanças estruturais da haloisita e seus derivados calcinados e ativados também foram verificadas pela técnica de RMN MAS de [29]Si e [27]Al. Os espectros obtidos são mostrados no Gráfico 7-3 e no Gráfico 7-4 respectivamente.

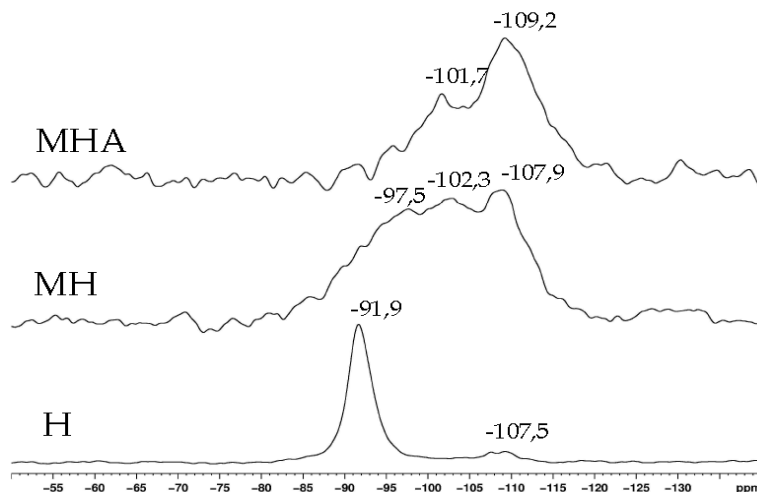
Gráfico 7-2: Espectros de FTIR da haloisita (1)

Espectros de FTIR da haloisita - H (a), metahaloisita – MH (b) e metahaloisita ativada – MHA (c).
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

O espectro de RMN MAS de [29]Si da haloisita (Gráfico 7-3) mostra um sinal de Si ligado à quatro átomos de oxigênio em -91,9 ppm, o que indica uma estrutura bem ordenada do ambiente de Si (folha tetraédrica) característico de silicatos lamelares[36-38]. Observa-se também um pequeno

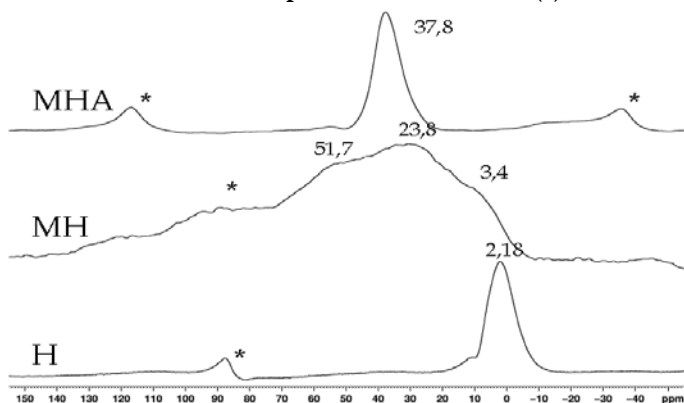
sinal em -107,5 ppm, o qual corresponde a Si sem átomos de Al vizinhos[39].

Este sinal também é encontrado no espectro da metahaloisita em -107,9 ppm, e se deve à presença de polimorfos de sílica. Estas espécies também são verificadas nos difratogramas de raios X e espectros de FTIR destas duas amostras (Gráfico 7-1 e Gráfico 7-2).

Ainda para o espectro de RMN MAS de [29]Si da metahaloisita (Gráfico 7-3) são verificados dois sinais resolvidos em -97,5 ppm e -102,3 ppm, o primeiro indica sítios de Si ligado a dois átomos de Al vizinhos Si(2Al)[36], enquanto que o segundo sinal se deve à sítios de Si em uma fase amorfa ou pseudo-amorfa[36]. Para a amostra de metahaloisita ativada (MHA) verifica-se em seu espectro de RMN MAS de [29]Si um sinal em -109,2 ppm de sílica amorfa e sítios de Si sem interação com átomos de Al (Si0Al). Essas espécies possivelmente foram formadas pelo processo de lixiviação da metahaloisita, o qual é confirmado pela análise da composição química da amostra MHA em relação ao seu precursor MH (Tabela 7-1). O sinal em -101,7 ppm se deve a formação de grupos silanóis[14,35] como observado no espectro de FTIR pela presença da vibração em 950 cm^{-1} desta amostra (Gráfico 7-2).

Gráfico 7-3: Espectros de RMN MAS (1)

Espectros de RMN MAS de [29]Si da haloisita (H), metahaloisita (MH) e metahaloisita ativada (MHA).

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Gráfico 7-4: Espectros de RMN MAS (2)

Espectros de RMN MAS de 27Al da haloisita natural (H), metahaloisita (MH) e metahaloisita ativada (MHA). * indicam bandas laterais de giro da amostra (*spinning sidebands*).

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Para o espectro de RMN MAS de ^{27}Al da haloisita (Gráfico 7-4), é verificado um sinal bem definido em 2,18 ppm de Al hexacoordenado (Al ^{VI}), (folha octaédrica)[36,40].

Com o processo de desidroxilação, o qual conduz à fase metahaloisita, são verificados além do sinal em 3,4 ppm ainda relativo a sítios AlO_6[40] dois sinais adicionais, sendo o primeiro em 23,8 ppm para AlO_5 (Al ^{V}) e um ombro em 51,7 ppm, atribuído à AlO_4 (Al ^{IV})[17,36,41-45]. Os sinais alargados nos espectros de RMN MAS de ^{29}Si e ^{27}Al (Gráfico 7-3 e Gráfico 7-4) para a metahaloisita sugerem uma vasta gama de ambientes químicos das espécies analisadas, reforçando a desidroxilação da estrutura e ausência de cristalização, como atestado pela difração de Raios X (Gráfico 7-1). Através do espectro de RMN MAS de ^{27}Al da metahaloisita ativada (Gráfico 7-4), é verificado apenas um sinal bem definido e intenso em 37,8 ppm de sítios $Al(OP)_4$. Não foram observados sinais na região de 55 a 70 ppm, relativos a sítios Al(O-Si), sugerindo a ocorrência de lixiviação do alumínio da estrutura da metahaloisita seguida da precipitação de fosfato de alumínio disperso em poros de uma matriz de sílica. Essa hipótese é sustentada pela ausência de sinais de sítios Si (xAl) nos espectros de RMN MAS de ^{29}Si (Gráfico 7-3) e reforçada pela presença de fósforo na composição química da amostra de metahaloisita ativada (Tabela 7-1). O espectro de RMN MAS de ^{31}P da amostra de metahaloisita ativada (Gráfico 7-5) mostra um sinal bem definido em -30,4 ppm, o qual se encontra na região relativo a

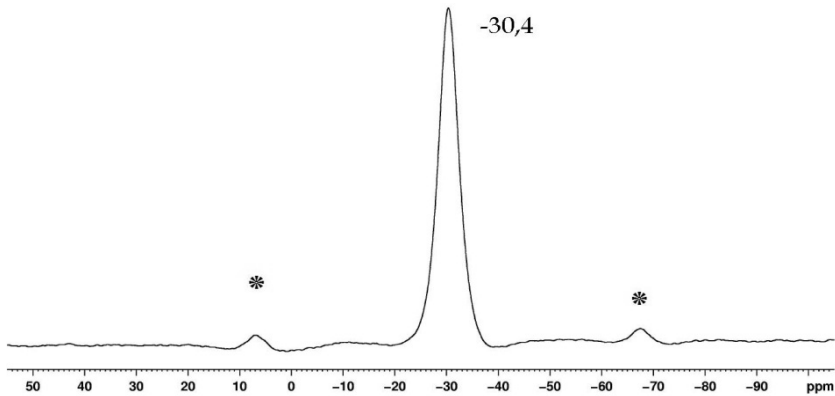
silicoaluminofosfatos (SAPOS)[46,47].

Gráfico 7-5: Espectro de RMN MAS (3)

-30,4

*

*

50 40 30 20 10 0 −10 −20 −30 −40 −50 −60 −70 −80 −90 ppm

Espectro de RMN MAS de 31P da amostra de metahaloisita ativada (MHA) com ácido fosfórico. * indica bandas laterais de giro da amostra (*spinning sidebands*). Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

O sinal estreito e intenso presente no espectro de RMN MAS de [31]P (Gráfico 7-5), sugere uma estrutura simétrica dos sítios de fósforo, embora nenhum pico no difratograma de raios X possa ser atribuído a algum silicoaluminofosfato ou fosfato de alumínio conhecido.

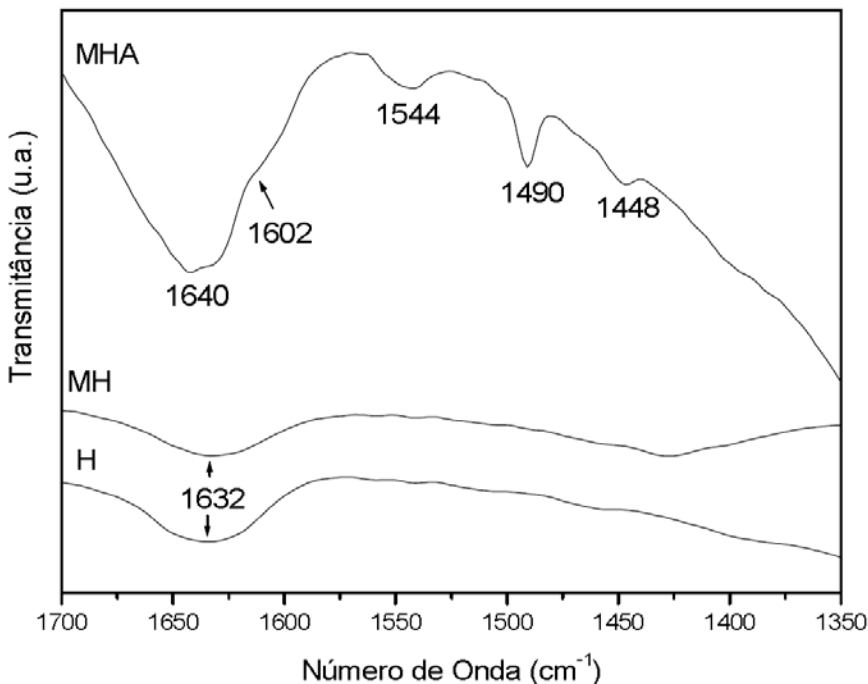
A Tabela 7-2 mostra as áreas superficiais das amostras, determinadas através da adsorção de nitrogênio (N_2), pelo método BET. Verifica-se que com o processo de calcinação a área superficial do argilomineral não é alterada significativamente. No entanto, para a amostra ativada com o ácido fosfórico observa-se um aumento de aproximadamente cinco vezes na área superficial devido ao processo de lixiviação do alumínio da estrutura da metahaloisita e formação de um material macro/microporoso.

Tabela 7-2: Medidas de área superficial das amostras de haloisita (H), metahaloisita (MH) e metahaloisita ativada (MHA)

Amostra	Área superficial (m^2/g^{-1})
Haloisita (H)	27,56
Metahaloisita (MH)	27,88
Metahaloisita ativada (MHA)	126,97

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

A avaliação da presença de sítios ácidos de Lewis e Brönsted foi realizada pela análise de espectros de FTIR de moléculas piridina adsorvidas, as quais foram utilizadas como sonda (Gráfico 7-6). A piridina gera espécies com frequências de vibração características que são correlacionadas aos sítios, identificados nas seguintes frequências: ~1577 e ~1440 cm^{-1} para piridina fisisorvida; ~1440 e ~1590 cm^{-1} da ligação hidrogênio-piridina; ~1450, 1490, 1590 e 1620 cm^{-1} para piridina ligada pelo sítio ácido de Lewis; ~1607 cm^{-1} piridina coordenada pelos seus elétronsπ; e em ~1540 e 1640 cm^{-1} referentes à ligação ácida de Brönsted do cátion piridinio [11].Para as amostras de haloisita e metahaloisita não são verificadas bandas referentes a sítios ácidos, mas para a metahaloisita ativada verifica-se a presença de vibrações de sítios ácidos de Lewis em 1446 e 1490 cm^{-1} e de sítios de Brönsted em 1544 e 1643 cm^{-1}, sendo a presença desses sítios ácidos, atribuídos à ação do ácido fosfórico.

Gráfico 7-6: Espectros de FTIR da haloisita (2)

Espectros de FTIR da haloisita (H), metahalosita (MH) e metahaloisita ativada com ácido fosfórico (MHA), após adsorção de piridina.
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

7.3.1. Reações de esterificação metílica do ácido láurico[48]

A Tabela 7-3 mostra os resultados obtidos nas reações de esterificação metílica do ácido láurico catalisadas pela amostra de metahaloisita ativada com ácido fosfórico. O Gráfico 7-7 mostra os resultados compilados na Tabela 7-3. A conversão térmica do ácido láurico foi maior conforme a razão molar (RM) (álcool: ácido láurico) foi aumentada de 3,5:1 para 6:1 (reações 1 e 2, respectivamente), porém quando a reação ocorreu com RM de 12:1 (reação 3), a conversão foi reduzida em relação à RM 6:1.

A conversão do ácido empregando-se o catalisador MHA foi maior conforme a RM foi aumentada de 3,5:1 para 6:1, mas quando a reação ocorreu com RM de 12:1, a exemplo da conversão térmica, a conversão a éster também foi menor que para a RM 6:1. Esse resultado indica que excessos de álcool possivelmente inibem a atividade catalítica da metahaloisita ativada, sendo que tal comportamento já foi relatado na literatura para outros tipos de catalisadores heterogêneos[49]. O aumento na concentração do álcool provavelmente bloqueia os sítios ativos do catalisador[50].

Tabela 7-3: Resultados obtidos nas reações de esterificação metílica do ácido láurico, através da conversão térmica (experimentos 1-3) e utilizando o catalisador MHA (experimentos 4-12)

Experimento	Razão molar	% catal.	% Acidez	% Éster **
1*	3,5:1	-	22,12	77,88
2*	6:1	-	19,16	80,84
3*	12:1	-	24,39	75,61
4	3,5:1	4	18,09	81,91
5	3,5:1	8	17,18	82,82
6	3,5:1	12	14,07	85,93
7	6:1	4	10,30	89,70
8	6:1	8	7,17	92,83
9	6:1	12	8,81	91,19
10	12:1	4	23,37	76,63
11	12:1	8	8,56	91,44
12	12:1	12	510,21	89,79

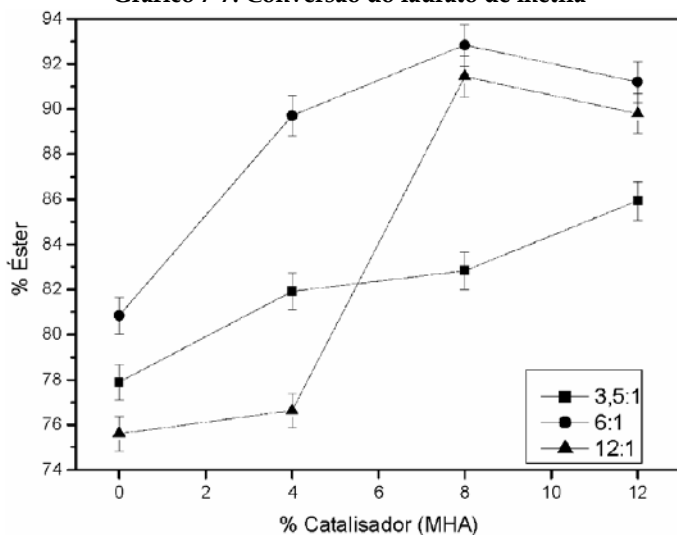
- Ausência de catalisador (conversão térmica). ** Titulação.

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Comparando-se os valores da conversão térmica com RM 3,5:1 (reação 1), com experimentos nas mesmas condições conduzidas com 4, 8 e 12% de catalisador (reações 4-6), os ganhos de conversão em relação à conversão térmica foram de 4,03, 4,94 e 8,05%, respectivamente. Essas diferenças foram de 8,86, 11,99 e 10,35% para RM 6:1 (reação 2, comparada com as reações 7-9) e de 1,02, 15,93 e 14,18% (reação 3 comparada com as reações 10-12) para RM 12:1.

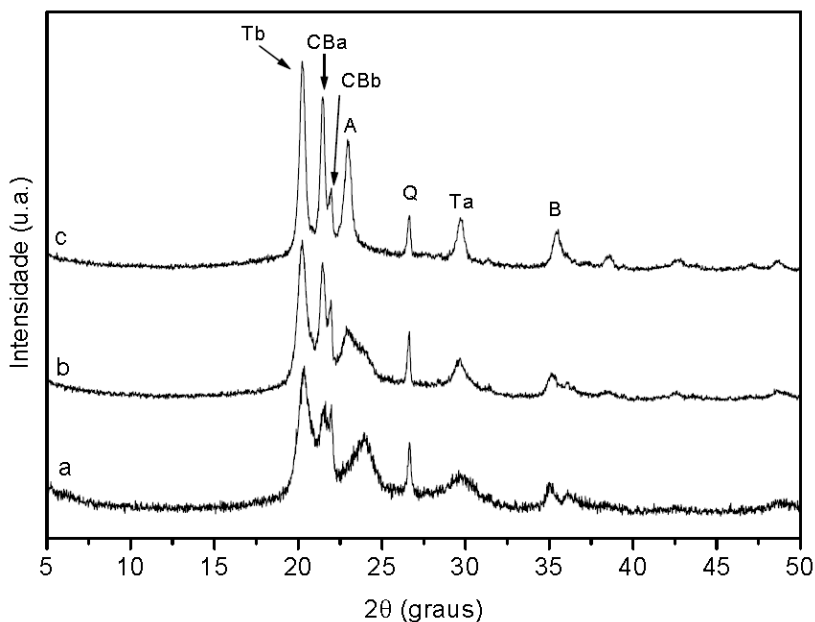
Obtiveram-se menores conversões do ácido láurico nas RM 6:1 e 12:1 quando a concentração do catalisador foi aumentada de 8 para 12% (Tabela 7-3), indicando que excessos deste catalisador inibem a reação. Ensaios de reuso do catalisador, em condições de reação de RM 6:1 e 8% de catalisador, mostram uma redução na taxa de conversão do ácido láurico de 92,83% para 87,56%, 86,78 e 85,54% para os três ciclos consecutivos de reuso, respectivamente.

Após o quarto ciclo de uso, a atividade é ainda superior à conversão térmica (80,84%). A metahaloisita ativada utilizada no primeiro e no quarto ciclo de uso foram caracterizadas pelas técnicas de FTIR e XRD, após lavagem e secagem.

Gráfico 7-7: Conversão do laurato de metila

Conversão do laurato de metila em diferentes razões molares (indicadas no corpo do gráfico) e concentração de MHA

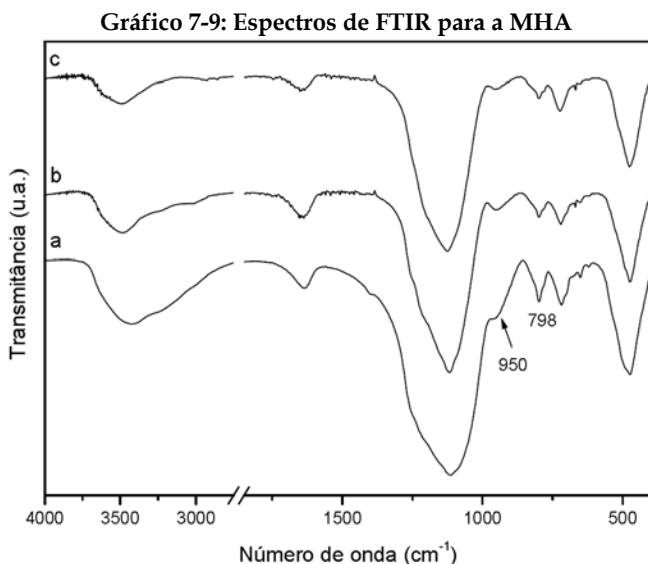
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

O Gráfico 7-8 (a) mostra os difratogramas de raios X da MHA antes da utilização, após o primeiro e após o quarto ciclos de uso, respectivamente. Observa-se que todos os picos de difração mostrados pela amostra MHA (Gráfico 7-8 (a)) tornam-se melhor definidos e mais intensos após o quarto ciclo de uso do catalisador. Isso se deve a uma possível reestruturação devido à temperatura e à pressão empregadas nas reações de esterificação. Verificou-se que o pico representado por A nos difratoramas (b) e (c) (Gráfico 7-8) das amostras após uso como catalisador se encontram em 3,87 Å e em relação ao mesmo pico (3,70 Å) do difratograma da amostra sem uso. Os picos relativos ao quartzo (Q) em 3,34 Å e cristobalita (CBb) em 4,04 Å, tornam-se menos intensos quando comparados à intensidade dos outros picos conforme o catalisador foi reutilizado, fato que pode ser associado à intensificação dos picos de difração do catalisador.

Gráfico 7-8: Difratogramas de raios X para a MHA

Difratogramas de raios X para a MHA antes do uso (a), após o primeiro uso (b) e após o quarto uso (c). Q = quartzo, CBb = cristobalita baixa temperatura, CBa = Cristobalita alta temperatura, Tb = tridimita baixa temperatura, A e B = picos não identificados, Ta = tridimita alta temperatura e FeO[37].
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

As áreas superficiais da amostra MHA após o primeiro e quarto ciclo de uso sofrem redução de 126,97 m^2/g^{-1} para 106,71 e 93,93 m^2/g^{-1}, respectivamente, confirmando o aumento da ordem estrutural e crescimento dos cristais causados pela temperatura e pressão empregadas durante as reações.

O Gráfico 7-9 mostra os espectros de FTIR do catalisador utilizado nas condições anteriormente discutidas.

Gráfico 7-9: Espectros de FTIR para a MHA

Espectros de FTIR para a MHA antes do uso (a), após o primeiro ciclo de uso (b) e após o quarto ciclo de uso (c).
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

A diferença verificada para os espectros (b) e (c) (Gráfico 7-9), os quais correspondem ao primeiro e quarto ciclo de uso como catalisador em relação à amostra sem uso (Gráfico 7-9 (a)), se situa na diminuição da intensidade das bandas referentes ao estiramento simétrico da ligação Si-O e do grupo silanol em 798 e 950 cm^{-1} respectivamente. Para a diminuição da intensidade da vibração do grupo silanol supõe-se que ocorra o consumo da espécie (H^+) presente neste grupo durante a reação de esterificação. Pelos resultados de FTIR e XRD verificou-se que o catalisador sofreu leves alterações após o quarto ciclo de uso na reação de esterificação metílica do ácido láurico, qualificando-o como um catalisador passível de ser reutilizado.

7.3.2. Reações de esterificação etílica do ácido láurico

Pelo comportamento observado para as reações de esterificação metílica do ácido láurico, decidiu-se pela não realização de experimentos com a razão molar 3,5:1 para as reações de esterificação etílica, portanto as condições para esta variável foram fixadas em 6:1 e 12:1 (ver a Tabela 7-4). O Gráfico 7-10 mostra os resultados compilados na Tabela 7-4.

Tabela 7-4: Resultados obtidos nas reações de esterificação etílica do ácido láurico, conversão térmica (experimentos 13-14) e utilizando o catalisador MHA (experimentos 15-20)[48]

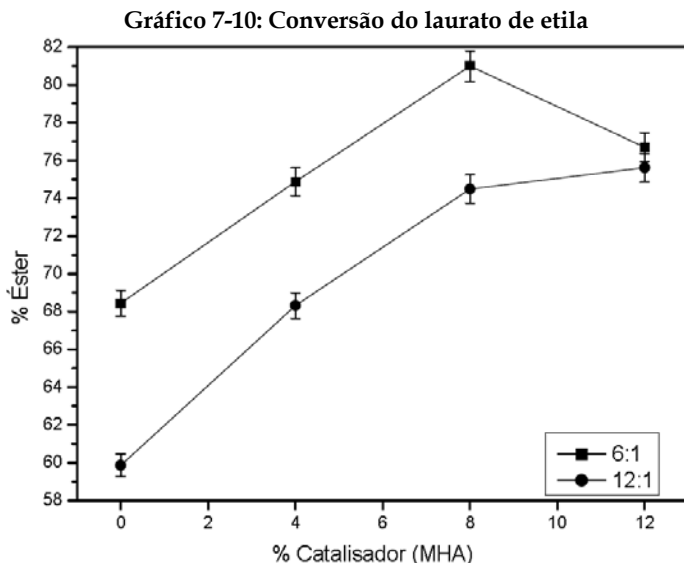
Experimento	Razão molar	% catal.	% Acidez	% Éster **
13*	6:1	-	31,56	68,44
14*	12:1	-	40,14	59,86
15	6:1	4	25,13	74,87
16	6:1	8	19,01	80,99
17	6:1	12	23,31	76,69
18	12:1	4	31,69	68,31
19	12:1	8	25,51	74,49
20	12:1	12	24,38	75,62

* Ausência de catalisador (conversão térmica). ** Titulação.

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

O catalisador conduziu a maiores conversões do ácido láurico em todos os experimentos. Para a RM 6:1 observa-se que o emprego de 8% de catalisador conduz à maior conversão em relação à utilização de 12%, da mesma forma que observado para a esterificação metílica.

Tal fato não foi observado para a RM 12:1, onde o máximo de éster obtido para esta RM se deve ao uso de 12% de catalisador. Comparando-se os valores da conversão térmica com RM 6:1 (reação 13), com experimentos nas mesmas condições conduzidas com 4, 8 e 12% de catalisador (reações 15-17), os ganhos de conversão foram de 6,43, 12,55, e 8,25% respectivamente, enquanto que para a RM 12:1 foram de 8,45, 14,63 e 15,76% (reação 14 comparada com as reações 18-20). Os ganhos obtidos entre as RM 6:1 e 12:1 mostram efeito negativo quando empregado excesso de etanol em relação à massa de ácido láurico. Assim como observado para as reações de esterificação metílica, excessos de álcool provavelmente bloqueiam os sítios ativos do catalisador. A melhor condição para a reação de esterificação etílica foi a mesma encontrada para a esterificação metílica de RM 6:1 e 8% de catalisador.

Gráfico 7-10: Conversão do laurato de etila

Conversão do laurato de etila em diferentes razões molares (indicadas no corpo do gráfico) e concentração de catalisador (MHA).

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

7.4. ALGUMAS CONCLUSÕES

A haloisita é um argilomineral pouco comum no Brasil, porém trata-se de um material de origem natural e de baixo valor agregado. Após calcinação e ativação ácida obtêm-se um catalisador promissor para ser empregado em reações de esterificação metílica e etílica de ácidos graxos. Experimentos estão em andamento no sentido de investigar a utilização da caulinita pilarizada e metacaulinita ativada com diferentes ácidos, como catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.

7.5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à *Imerys Tableware – New Zealand*, pela gentil doação da haloisita utilizada nesse trabalho e ao Lamir - Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR, pelas medidas de fluorescência de Raios X. Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES, FINEP e Fundação Araucária – PR.

7.6. REFERÊNCIAS

1. CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; Filho, G. N. R.; Fuel 2008, 88, 461.
2. MUSGUEIRA, L. C. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil, 2006.
3. MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F.; Biomass and Bioenergy, 2008, 32, 892.
4. JUAN, J. C.; ZHANG, J. Z.; YARMO, M. A.; J. Mol. Catal. A: Chem., 2007, 267, 265.
5. XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y.; Catal. Commun. 2008, 9, 1607.
6. CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J.; Energies, 2008, 1, 79.
7. BARBOSA, S. L.; Appl. Catal. A, 2006, 313, 146.
8. SEJIDOVA, F. T.; MANSOORIB, Y.; GOODARZIAN N.; J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, 240, 186.
9. KIRUMAKKI, S.R.; NAGARAJU, N.; CHAKY, K. V. R.; Appl. Catal. A, 2006, 299, 185.
10. CAETANO, C. S.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CATANHEIRO, J. E.; Catal. Commun. 2008, 9, 1996.
11. REDDY, C. R.; BHAT, Y. S.; NAGENDRAPP, B. S.; PRAKASH, J.; Catal. Today, 2008, 141, 157.
12 RONG, T.; Mater. Lett., 2002, 57, 297.
13 BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A.; Chem. Mater., 2002, 12, 2033.
14. OKADA, K.; SHIMAI, A.; TAKEI, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, K. J. D.; Microp. Mesop. Mater., 1998, 21, 289.
15. CHINTIS, S. R.; SHARMA, M. M.; React. Funct. Polym., 1997, 32, 93.
16. HART, M. P.; BROWN, D. R.; J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 212, 315.
17. LAMBERT, J. F.; MILLMAN, W. S.; FRIPIAT, J. J.; J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 3511.
18. SÁNCHEZ, R. M. T.; BASALDELLA, E. I.; MARCO, J. F.; J. Colloid Interface Sci., 1999, 215, 339.
19. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; Handbook of Clay Science, 1st ed., Elsevier: Amsterdam, 2006.
20. LENARDA, M.; STORARO, L.; TALONA, A; MORETTI, E.; RIELLO, P.; J. Colloid Interface Sci., 2007, 311, 537.
21. GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS, H. P. F.; WYPYCH, F.; Quim. Nova, 2003, 26, 30.
22. WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, G. G.; Clay Surfaces – Fundamentals and applications, Elsevier, 2004.
23. JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B.; Clay Miner., 2005, 40, 383.
24. AKOLEKAR, D.; CHAFEE, A.; HOWE, R. F.; Zeolites, 1997, 19, 359.
25. DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. S.; Quim. Nova, 2001, 24, 345.
26. FJELLVÅG, H.; GRØNVOLD, F.; STØLEN, S.; J. Solid State Chem., 1996, 125, 52.
27. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G.; Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. 1st ed., Mineralogical Society: London, 1980.

28. MDEJOVÁ, J.; Vib. Spectrosc., 2003, 31, 1.
29. TEMUUJINA, J.; JADAMBA, Ts; BURMA, G.; ERDENECHIMEG, S.; AMARSANA, J.; MACKENZIE, K. J. D.; Ceram. Int., 2004, 30, 251.
30. LUCACEL, R. C.; HULPUS, A. O.; SIMON, V.; ARDELEAN, I.; J. Non-Cryst. Solids, 2009, 355, 425.
31. MA, Y.; Li, N; XIANG, S.; Microp. Mesop. Mater., 2005, 86, 329.
32. MAKÓ, É.; SENKÁR, Z.; KRISTOF, J.; VÁGVÖLGYI, V.; J. Colloid Interface Sci., 2006, 294, 362.
33. ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J.; Handbook of heterogeneous catalysis, vol. 2, 2nd ed., Whiley: Weinhein, 2008.
34. VICENTE-RODRIGUEZ, M. A.; SUAREZ, M.; BAFIARES-MUFIOZ, M. A.; LOPEZ-GONZALEZ, J. D.; Spectrochim. Acta A, 1996, 52, 1685.
35. YAN, Z.; MA, D.; ZHUANG, J.; LIU, X.; HAN, X.; BAO, X.; CHANG, F.; XU, L.; LIU, Z.; J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, 194, 153.
36. ROCHA J.; ADAMS, J. M.; KLINOWSKI, J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, 89, 260.
37. KO, T. H.; CHU, H.; Spectrochim. Acta A, 2005, 62, 407.
38. HE, H. P.; GUO, J. G.; ZHU, J. X.; HU, C. H.; Clay Miner., 2003, 38, 551.
39. NEAL, G. S.; SMITH, M. E.; TRIGG, M. B.; DRENNANA, J.; J. Mater. Chem., 1994, 4, 245.
40. RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A.; Appl. Clay Sci., 2009, 43, 228.
41. SAND, L. B.; COMER, J. J.; Clays Clay Miner., 1954, 3, 26.
42. KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E.; Appl. Clay Sci., 2001, 20, 73.
43. LIU, Q; SPEARS, D. A.; LIU, Q.; Appl. Clay Sci., 2001, 19, 89.
44. SEELAN, A. K.; SEELAN, S.; Appl. Catal. A, 2004, 270, 245.
45. LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, L. W.; Quím. Nova, 2002, 25, 893.
46. AKOLEKAR, D.; HOWE, R. F.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2007, 93, 3263.
47. EMMERIK, T. J. V.; SANDSTRÖM, D. E.; ANTZUTKIN, O. N.; ANGOVE, M. J.; JHONSON, B. B.; Langmuir, 2007, 23, 3205.
48. ZATTA, L.; Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2009.
49. CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F.; Catal. Commun., 2008, 2140.
50. SEJIDOVA, F. T.; MANSOORIB, Y.; GOODARZIAN, N. J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, 240, 186.

8

EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE

Silmara Bispo dos Santos, Marcio A. Martins, Ana Lívia Caneschi, Jane Sélia dos R. Coimbra & Angélica de C. Oliveira Carneiro

RESUMO

Objetivou-se com este estudo avaliar o efeito da temperatura sobre a cinética de extração de óleo de sementes de pinhão manso (Jatropha curcas L.) utilizando etanol como solvente. Para isso, foram realizadas extrações nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 ºC. Foram utilizadas sementes com teor de água de 8,73 (% b.u.) e com diâmetro de partículas variando entre 2,36 e 3,38 mm. O tempo de extração foi fixado em 2 horas, ao longo do qual foram retiradas alíquotas de 3 mL em intervalos de 5 minutos no primeiros 20 minutos e 10 minutos no restante do processo. As frações lipídicas das alíquotas foram então determinadas. Os dados de concentração de óleo em função do tempo foram ajustados aos modelos de Othmer e Jaatinen, Langmuir e Liauw, e as concentrações de equilíbrio foram então determinadas. De acordo com os resultados foi possível concluir que o teor máximo de óleo extraído aumentou com a elevação da temperatura de extração. O equilíbrio foi atingido aos 120, 90, 90 e 70 minutos para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 ºC, respectivamente, mostrando que a temperatura afeta o tempo total de extração com etanol, assim como as concentrações de equilíbrio.

Palavras-Chave: jathopha curcas l., biodiesel, etanol.

8.1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de biocombustíveis tem sido estimulada pelo aumento no preço do petróleo, pela rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis e pela crescente preocupação em relação ao meio ambiente. Características como, a viscosidade e baixo poder de ignição representam obstáculos à sua utilização direta nos motores de combustão interna em substituição aos derivados de petróleo; no entanto, podem ser usados com grande eficiência na produção de biodiesel (Costa Neto, 2009).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através do artigo 2º da resolução 042, de 24/11/2004, define o Biodiesel (B100) como um composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais.

O biodiesel é obtido através da transesterificação (reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos) dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um monoálcool de cadeia curta, (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (Rinaldi et al. 2007). Além da obtenção do biodiesel, obtém-se também como subproduto a glicerina, o qual representa cerca de 10% em massa (Froehner et al. 2007). Pode ser obtido a partir de diferentes oleaginosas entre as quais tem se destacado o pinhão manso (Jatropha curcas L.), planta pertencente à família Euphorbiaceae, uma espécie nativa da América tropical e naturalizada em partes tropicais e subtropicais da Ásia e África (Augustus et al. 2002; Arruda et al. 2004). Seu fruto é uma cápsula com sementes escuras, lisas, dentro das quais se encontra uma amêndoa branca, rica em óleo. A semente pode ter 33,7 a 45% de cascas e 55 a 66% de amêndoa, capaz de fornecer de 50 a 52% de óleo, extraído com solvente, e 30 a 35% em casos de extração por prensagem (Haas & Mittelbach, 2000; Openshaw, 2000; Arruda et al. 2004; Akintayo, 2004).

Para a produção de biodiesel, o óleo das sementes pode ser obtido por meio de diferentes processos de extração, tais como prensagem mecânica, extração com fluidos supercríticos e com solventes orgânicos. A primeira forma é a mais usada, porém, o óleo geralmente apresenta elevada turbidez, e elevada quantidade de água e metais, além de causar um aumento da acidez do óleo. Para solucionar estes problemas torna-se necessário um tratamento prévio de neutralização e degomagem. Na

extração supercrítica, o óleo produzido é altamente puro, mas o investimento para o processo é alto, não sendo viável sua utilização na indústria de biodiesel. O processo de extração por solventes resulta em óleo com baixa turbidez, menor acidez quando comparado ao processo por prensagem e apresenta alto rendimento, sendo de custo consideravelmente baixo em relação à extração supercrítica (Liauw et al. 2008). Nesse processo, a extração de óleo de sementes envolve dois diferentes mecanismos que são: lavagem e difusão. Geralmente é assumido que o óleo de sementes quebradas é primeiro extraído pela lavagem com o solvente enquanto em células intactas o óleo é vagarosamente extraído por difusão.

Na indústria, o óleo vegetal é usualmente extraído por meio de prensas mecânicas, sendo a fração remanescente de óleo na torta recuperada pelo uso de solventes orgânicos, tais como n-hexano e éter de petróleo, reduzindo ainda mais o custo do processo (Chierice & Claro Neto, 2001). Devido aos riscos potenciais causados por estes solventes, existe uma necessidade urgente em se utilizar solventes alternativos para a extração de óleo, que sejam seguros, menos tóxicos, renováveis e que possam produzir óleo com alta qualidade e sem interferentes para o posterior processo, seja no setor agro alimentar, seja na produção de biodiesel.

Segundo Gandhi et al. (2003), um alto grau de pureza do óleo de soja é obtido nos processos de extração com solventes n-propanol, isopropanol e com etanol. A obtenção de etanol a partir da cana de açúcar coloca o Brasil em uma posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas. O etanol, além de ser obtido de fontes renováveis, não é considerado tóxico nas condições industriais e independe do mercado internacional do petróleo (Carvalho, 2001).

É importante destacar que ainda existem algumas barreiras tecnológicas para uso industrial de etanol na produção de biodiesel, tais como o teor de água residual no álcool que interfere na extração causando uma redução na eficiência do processo. A utilização de etanol anidro elimina este inconveniente, porém, com aumento no custo de produção.

Estudos visando à otimização de processos de extração com a utilização de etanol como solvente são importantes e necessários para que este produto venha a substituir os derivados de petróleo na cadeia de produção do biodiesel com eficiência e viabilidade econômica.

Neste contexto, objetivou-se, com este estudo, avaliar o efeito da temperatura sobre a cinética de extração do óleo de sementes de pinhão

manso (*Jatropha curcas L.*) utilizando etanol como solvente.

8.2. METODOLOGIA

Para a realização do estudo, sementes de pinhão manso foram trituradas e selecionadas por meio de peneiras. Foram utilizadas as partículas que passaram pela peneira de malha 3,38 mm e que ficaram retidas em peneira de malha 2,36 mm. O teor de água das sementes foi determinado de acordo com o método S352.2 (ASAE, 1998), obtendo o valor de 8,73%. O etanol com 99,8% de pureza foi submetido à desidratação com óxido de cálcio (CaO). Antes de cada extração, pesou-se 14 frascos de vidro previamente secos, que serviriam como os frascos coletores das alíquotas.

Foram realizadas quatro extrações em temperaturas diferentes (30, 40, 50 e 60ºC), mantendo-se a temperatura constante em cada uma delas, com o uso de banho-maria e rotação constante em 463 rpm. Para cada extração, utilizou-se 200 mL de etanol ao qual, após atingir a temperatura desejada, foram adicionadas 25 g de partículas (1 g : 8 mL). O tempo de extração foi fixado em 2 horas, ao longo do qual foram retiradas alíquotas de 3 mL cada uma em intervalos de 5 minutos nos primeiros vinte minutos e 10 minutos no restante do processo.

Cada alíquota foi transferida para os frascos, pesada, e levada a uma estufa de secagem a 105ºC, onde foi mantida até massa constante. A massa resultante representou a massa de óleo mais a massa de resíduos (partículas em suspensão) que foram coletados em cada intervalo de tempo. Ao final das duas horas de extração e da última coleta, a mistura restante foi deixada em repouso por um período de 24 horas para que todo o resíduo decantasse. Em seguida, foi retirada uma alíquota da fração sobrenadante, transferida para um frasco e levada á estufa para evaporação do solvente. A massa obtida, então, representou a massa de óleo puro extraído na última coleta. Desta forma, a massa de óleo puro das demais alíquotas foi obtido pelo produto da razão massa de óleo puro/massa de óleo mais resíduos no tempo 120 minutos e a massa de cada alíquota. O teor máximo de óleo obtido por extração com etanol no reator, será comparado ao teor máximo obtido por meio de extração com n-hexano em aparelho *Soxhlet* por 8 horas. Para se avaliar os parâmetros cinéticos de extração foram ajustadas as curvas segundo modelos matemáticos propostos (Othmer & Jaatinen, 1959; Langmuir, 1917; Liauw, 2008), (Tabela 8-1). Em que q^* é o teor de óleo extraído em relação ao teor de óleo das sementes, em decimal, C, n, Kd, qm k e a são parâmetros do modelo.

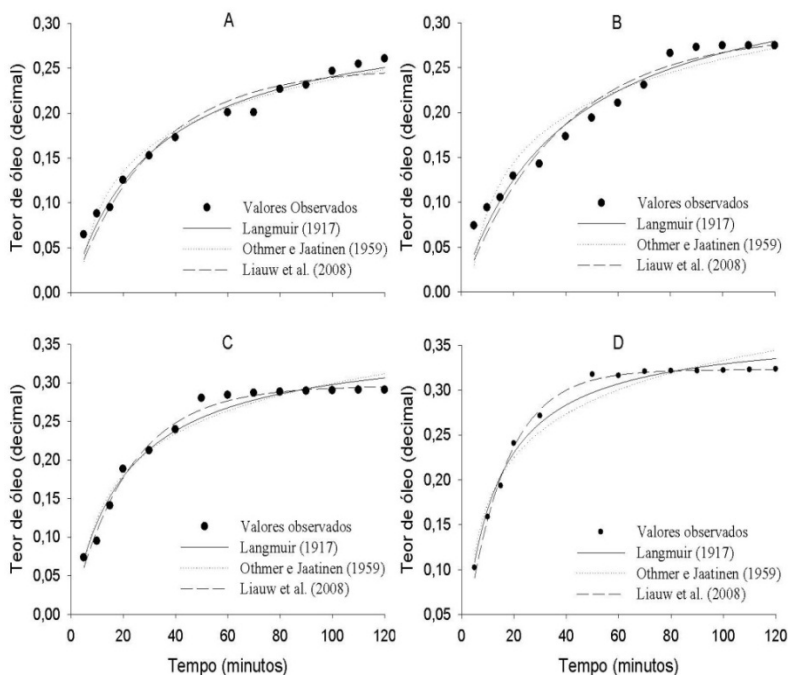
Tabela 8-1: Modelos propostos para ajustes das curvas de cinética de extração

Modelo	Modelo Linearizado	Referência
$q^* = 1 - Ct^{-n}$	$\ln(1-q^*) = \ln(C) - n\ln(t)$	OTHMER & JAATINEN (1959)
$q^* = \frac{K_d\, q_m\, t}{1 + K_d\, t}$	$\frac{t}{q^*} = \frac{1}{q_m K_d} + \frac{t}{q_m}$	LANGMUIR (1917)
$q^* = q_m[1 - e\,(-k\,a\,t)]$	$\ln q^* = \ln(q_m) - kat$	LIAUW et al. (2008)

Fonte: Tabela elaborada pelos autores

8.3. RESULTADOS ALCANÇADOS

Gráfico 8-1: Variação do teor de óleo extraído em temperaturas de 30 °C (A), 40 °C (B), 50 °C (C) e 60 °C (D)

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores

A variação do teor de óleo extraído ao longo do tempo para as temperaturas do estudo está apresentada no Gráfico 8-1. De acordo com os resultados, o equilíbrio no processo de extração foi atingido aos 120, 90, 90 e 70 minutos para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente, mostrando que a temperatura afeta o tempo total de extração com etanol, assim como as concentrações de equilíbrio.

A Tabela 8-2 apresenta os valores observados e estimados para cada modelo e temperatura. Na Tabela 8-3 estão apresentados os parâmetros obtidos para os modelos ajustados.

Tabela 8-2: Valores observados e estimados para cada modelo em diferentes temperaturas

Tempo (min.)	Valores Obs.	Lang-muir	Othmer e Jaatinen	Liauw	Dados Obs.	Langmuir	Othmer e Jaatinen	Liauw
	30 °C				**40 °C**			
5	0,0647	0,0436	0,0343	0,0370	0,0740	0,0417	0,0301	0,0353
10	0,0880	0,0766	0,0851	0,0685	0,0940	0,0751	0,0888	0,0663
15	0,0947	0,1026	0,1135	0,0954	0,1053	0,1023	0,1215	0,0935
20	0,1253	0,1235	0,1332	0,1183	0,1293	0,1250	0,1440	0,1174
30	0,1527	0,1551	0,1602	0,1544	0,1427	0,1606	0,1747	0,1567
40	0,1727	0,1778	0,1789	0,1806	0,1733	0,1872	0,1958	0,1869
50	-	0,1950	0,1930	0,1997	0,1940	0,2080	0,2118	0,2101
60	0,2007	0,2083	0,2044	0,2135	0,2107	0,2245	0,2246	0,2280
70	0,2007	0,2191	0,2139	0,2236	0,2307	0,2381	0,2353	0,2418
80	0,2267	0,2280	0,2221	0,2309	0,2660	0,2493	0,2445	0,2524
90	0,2313	0,2354	0,2292	0,2362	0,2727	0,2589	0,2524	0,2606
100	0,2467	0,2416	0,2355	0,2400	0,2747	0,2670	0,2595	0,2668
110	0,2547	0,2470	0,2412	0,2428	0,2747	0,2741	0,2658	0,2717
120	0,2607	0,2517	0,2463	0,2448	0,2747	0,2803	0,2716	0,2754
	50 °C				**60 °C**			
5	0,0733	0,0710	0,0624	0,0602	0,1020	0,1084	0,1175	0,0909
10	0,0947	0,1184	0,1235	0,1082	0,1587	0,1675	0,1729	0,1562
15	0,1407	0,1525	0,1573	0,1464	0,1933	0,2047	0,2037	0,2032
20	0,1880	0,1781	0,1806	0,1768	0,2407	0,2303	0,2248	0,2369
30	0,2120	0,2139	0,2122	0,2203	0,2713	0,2632	0,2536	0,2785
40	0,2393	0,2379	0,2340	0,2480	-	0,2834	0,2734	0,3000

(continua)

Tabela 8-2: Valores observados e estimados para cada modelo em diferentes temperaturas

Tempo (min.)	Valores Obs.	Lang-muir	Othmer e Jaatinen	Liauw	Dados Obs.	Langmuir	Othmer e Jaatinen	Liauw
50	0,2800	0,2550	0,2504	0,2655	0,3173	0,2972	0,2884	0,3111
60	0,2840	0,2679	0,2636	0,2766	0,3160	0,3071	0,3005	0,3169
70	0,2867	0,2779	0,2745	0,2837	0,3207	0,3145	0,3105	0,3198
80	0,2880	0,2859	0,2839	0,2881	0,3213	0,3204	0,3190	0,3214
90	0,2893	0,2925	0,2920	0,2910	0,3213	0,3251	0,3265	0,3222
100	0,2900	0,2980	0,2992	0,2928	0,3220	0,3290	0,3331	0,3226
110	0,2907	0,3026	0,3057	0,2939	0,3227	0,3322	0,3390	0,3228
120	0,2907	0,3066	0,3115	0,2946	0,3233	0,3350	0,3444	0,3229

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

A maior taxa de extração de óleo ocorreu nos minutos iniciais, como observado também recentemente por Meziane & Kadi, (2008).

Segundo Kamphorst & Veloso (2007), isso ocorre devido ao aumento da concentração de óleo fora das partículas e à diminuição da concentração dentro delas. Depois de atingido a concentração máxima de óleo na fase líquida, tem-se o teor máximo de óleo extraído e o equilíbrio de fases no processo.

Tabela 8-3: Parâmetros e coeficiente de determinação dos modelos de extração do óleo de pinhão-manso usando o etanol como solvente

Modelo	Parâmetros	30°C	40°C	50°C	60°C
Othmer e Jaatinen (1959)	n	0,0780	0,0901	0,0972	0,0935
	C	1,0949	1,1213	1,0964	1,0258
	R^2	0,9635	0,9267	0,9519	0,9465
Langmir (1917)	K_d	0,0318	0,0252	0,0494	0,0833
	q_m	0,3176	0,3730	0,3583	0,3685
	R^2	0,9772	0,9592	0,9717	0,9818
Liauw et al. (2008)	q_m	0,2502	0,2878	0,2959	0,3230
	Ka	0,0320	0,0262	0,0455	0,0661
	R^2	0,9558	0,9443	0,9878	0,9951

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Os três modelos ajustados descreveram adequadamente a cinética de extração do óleo; no entanto, o modelo de Othmer e Jaatinen (1959) foi o

que apresentou pior ajuste e coeficiente de determinação R^2. Os modelos de Langmuir e Liauw apresentaram ajustes satisfatórios com valores de R^2 muito próximos (0,974 e 0,972), sendo que o modelo de Liauw proporcionou um melhor ajuste aos dados obtidos em temperaturas mais elevadas (50 e 60 °C).

Em geral, as curvas obtidas por meio dos modelos utilizados descreveram uma redução na taxa de extração do óleo com o tempo. Essa redução é possível de ocorrer devido à redução no potencial químico durante a extração, uma vez que as diferenças de concentração de óleo entre as fases sólida e líquida diminuem. A cinética de extração é afetada também pela saturação da fase solvente pelo óleo e, consequentemente, o potencial químico também.

Para efeito de comparação entre as temperaturas, as curvas de cinética de extração foram obtidas em um mesmo gráfico por meio do modelo de Liauw et al. (2008) (Gráfico 8-2).

Os teores máximos de óleo extraído estimados pelo modelo de Liauw foram de 24,48%, 27,54%, 29,46% e 32,29% para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente. De acordo com o Gráfico 8-2 e Tabela 8-2, observa-se que a temperatura afetou a extração de óleo, sendo que, quanto maior a temperatura, maior a taxa de extração e mais eficiente o processo.

Gráfico 8-2: Curvas de cinética de extração para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, obtidas pelo modelo de Liauw et al. (2008).

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

8.4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados foi possível concluir que o teor máximo de óleo extraído aumentou com a elevação da temperatura de extração. O equilíbrio foi atingido aos 120, 90, 90 e 70 minutos para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 ºC, respectivamente, mostrando que a temperatura afeta o tempo total de extração com etanol, assim como as concentrações de equilíbrio.

8.5. REFERÊNCIAS

AKINTAYO, E. T., Characteristics and composition of Parkia biglobbossa and Jatropha curcas oils and cakes, Bioresource Technology, v. 92, 307–310, 2004.

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; Severino, L. S. Cultivo de pinhão-manso (Jatropha curcas L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. Revista de Oleaginosas e Fibrosas, v. 8, p. 789-799, 2004.

ASAE Standards 1998: Standards, engineering practices and data. 45 ed. St. Joseph: ASAE, 1998. 978p.

AUGUSTUS, G. D. P. S.; JAYABALAN, M.; SEILER, G. J. Evaluation and bio induction of energy components of Jatropha curcas. Biomass & Bioenergy, v. 23, p. 161-164, 2002.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. Agro analysis, São Paulo, FGV, v. 21, n. 9, set, 2001.

CHIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. O agronegócio da mamona no Brasil. Campina Grande: Embrapa Algodão, Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 89-120, 2001.

COSTA NETO, P. R. et al. Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes. Disponível em: <www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/estudos.htm> Acesso em: 18 maio 2009.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos

vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 8, p.2016-2019, 2007.

GANDHI, A. P., JOSHI, K. C. JHA, K., PARIHAR, V. S. SRIVASTAV, D.C., RAGHUNADH, P., KAWALKAR, J., JAIN S. K., TRIPATHI, R. N., Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean, International Journal of Food Science and Technology, 38, p. 369–375, 2003.

HAAS, W.; MITTELBACH, M. Detoxification experiments with the seed oil from Jatropha curcas L. Industrial Crops and Products, v. 12, p. 111-118, 2000.

KAMPHORST, Eliane Miotto e VELOSO, Gilmar. Modelo matemático de extração de óleo vegetal em leito fixo e sua verificação, 2007.

LANGMUIR, I. Constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. Journal of the American Chemical Society, v.39, n.9, 1848-1906, 1917.

LIAUW, M. Y.; NATAN, F. A.; WIDIYANTI, P.; IKASARI, D.; INDRASWATI, N.; SOETAREDJO, F. E. Extraction of neem oil (azadirachta indica a. juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. Journal of Engineering and Applied Sciences, v.3, n.3, P. 49-54, 2008.

MEZIANE, Smail, and KADI, Hocine. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Olive Cake. Journal of the American Chemical Society, v. 85, 391-396, 2008.

OPENSHAW, K., A review of Jatropha curcas: an oil plant of unfulfilled promise, Biomass and Bioenergy, v. 19, 1-15, 2000.

OTHMER, D. F., JAATINEN, W. A., Extraction of soybeans, Industrial & Engineering Chemistry, 51, p. 543–546, 1959.

RINALDI, R., GARCIA,C., MARCINIUK, L. L., ROSSI, A. V. SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel. Uma proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral, Química Nova, v.30, n.5, p. 1374-1380, 2007.

9

METODOLOGIAS PARA OBTENÇÃO DE BIOMASSA E EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DE MICROALGAS MARINHAS

Diniara Soares, David Alexander Mitchell, Miguel Daniel Noseda, Alexandre Guilherme Becker, Luiz Fernando de Lima Luz Júnior, José Viriato Coelho Vargas & André Bellin Mariano

RESUMO

Avaliações de espécies de microalgas assim como a introdução de eficientes meios de recuperação de biomassa e extração de lipídeos são necessários para viabilizar o uso de microalgas na produção de lipídeos como fonte de biocombustível. Neste trabalho foram avaliados diferentes métodos de extração de lipídeos de duas espécies de microalgas: *Nannochloropsis oculata* (A) e *Phaeodactylum tricornutum* (B). O método de Bligh e Dyer modificado foi o mais apropriado dentre os outros testados, principalmente porque este proporcionou melhores rendimentos, com teor de lipídeo de 8,9 ± 0,1% (A) e 17,0 ± 0,6% (B). O efeito da floculação e lavagem na recuperação da biomassa também foi avaliado para a microalga (B). Diferenças significantes ($p < 0,05$) foram obtidas em relação ao rendimento da biomassa seca em relação ao efeito da lavagem. No entanto, o teor de lipídeos (mg/Litro de meio de cultura) não foi afetado significativamente ($p > 0,05$) pelo processo de floculação para a maioria das amostras neste caso.

Palavras-chave: microalgas, lipídeo, floculação, recuperação de biomassa, *phaeodactylum tricornutum*.

9.1. INTRODUÇÃO

As reservas mundiais de combustíveis fósseis são finitas e escassas, e o custo do barril de petróleo subiu assustadoramente nos últimos anos (ver British Petroleum, 2009). Frente a isto, os governos mundiais estão promovendo políticas de apoio ao desenvolvimento de tecnologias de energias renováveis (Frondel *et al.*, 2007). Pelo fato do biodiesel ser uma fonte de energia renovável e possuir características vantajosas em relação a outras fontes de energia, os governos mundiais estão apoiando programas de pesquisa, reduções e isenções fiscais para produção industrial de matérias-primas para produção de biodiesel (Seminário, 2008).

Matérias-primas apropriadas para a produção de biodiesel no Brasil incluem microalgas, gorduras animais, óleo de cozinha reciclado e espécies vegetais, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja. Diferentes estudos têm demonstrado o potencial para produção de biodiesel a partir de microalgas (Song *et al.*, 2008; Rosenberg *et al.*, 2008 e Chisti, 2007).

As microalgas possuem ácidos graxos de 12 a 22 átomos de carbono, podendo ser tanto saturados quanto mono ou poliinsaturados. Suas propriedades físico-químicas variam de acordo com a espécie e condições de cultivo (Guschina e Harwood, 2006 e Spolaore *et al.*, 2006). Os óleos das microalgas apresentam composição em ácidos graxos semelhante a de óleos vegetais usados na produção de biodiesel (Sheehan *et al.*, 1998). Os valores de teor médio de lipídeos de microalgas em porcentagem de biomassa seca encontrados na literatura apresentam divergências. Segundo Metting (*apud* Spolaore *et al.* 2006), a média de lipídeos das microalgas encontra-se entre 1% e 70% em relação à biomassa seca e pode alcançar 90% do peso seco. Chisti (2007) cita teores de lipídeos de 20 - 50% em relação ao peso seco de diferentes microalgas.

Alcançar a capacidade de produzir biodiesel a partir de microalgas de uma forma competitiva com combustíveis derivados de petróleo é de grande interesse para uma sociedade ecologicamente sustentável. O grande problema é o alto custo do processamento das microalgas até a produção do biodiesel. Assim, uma avaliação das operações deve ser feita para poder viabilizar comercialmente o uso destes microorganismos para produção de biodiesel. Uma das etapas importantes do processo é a recuperação de biomassa, que é dificultada devido ao pequeno tamanho das células de microalgas. A recuperação da biomassa pode ser obtida por diferentes

métodos e pode envolver uma ou mais etapas sólido-líquido, como floculação, centrifugação e filtração (Grima *et al*., 2003). A floculação é usada para agregar células de microalgas e aumentar o tamanho efetivo das partículas, facilitando a sedimentação, a recuperação através da centrifugação e a filtração, principalmente em cultivos massivos. De acordo com os trabalhos apresentados por Grima *et al.* (2003) e Horiuchi *et al.* (2003), cloreto férrico ($FeCl_3$) e hidróxido de sódio (NaOH) são floculantes eficientes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do processo de separação (utilizando floculação e/ou centrifugação) e de lavagem na obtenção de biomassa a partir de cultivos de microalgas marinhas. A determinação do teor de lipídeos foi utilizada para a avaliação do efeito dos processos utilizados. Para tal, foram realizadas avaliações de adaptações de diferentes metodologias para a extração de lipídeos. Segundo Zhu *et al.* (1997), a biomassa seca de amostras de microalgas marinhas é afetada pela quantidade de sal presente no meio, enquanto alguns trabalhos descritos na literatura não mencionam ou não fazem nenhum passo de lavagem (Gonzáles *et al*., 1998), outros usam diferentes soluções de lavagem (Fuentes *et al*., 2001 e Molina *et al*., 2001).

9.2. MATERIAL E MÉTODOS

9.2.1. Microalgas

As cepas das microalgas *Phaeodactylum tricornutum* e *Nannochloropsis oculata* utilizadas neste trabalho são provenientes da Coleção de Microalgas Elizabeth Aidar, da Universidade Federal Fluminense (CMEA - UFF).

As microalgas foram cultivadas pelo Grupo Integrado de Aquicultura e Estudos Ambientais (GIA) da UFPR, Curitiba PR, em regime de batelada em bombonas de polietileno translúcidas com capacidade de 20 L, volume de trabalho de 10 L, sala climatizada na temperatura constante de 20 °C, iluminação artificial com lâmpadas frias de 40 W, fotoperíodo de 24 h de luz, e aeração com fluxo de ar atmosférico constante. O meio de cultura utilizado foi o Guillard F/2 (1975) modificado com água do mar filtrada e tratada. Para a diatomácea *Phaeodactylum tricornutum* foi adicionado ao meio metasilicato de sódio como fonte de sílica.

A coleta de amostras de inóculo para extração da biomassa foi feita no início da fase estacionária, em dez dias para a *Nannochloropsis oculata* e oito dias para a *Phaeodactylum tricornutum*.

9.2.2. Obtenção de biomassa

A biomassa foi obtida de três diferentes formas (a), (b) e (c) utilizando a tomada de amostra descrita no item anterior:

(a) Centrifugação: foram coletados 100 mL do meio de cultura para cada amostra, o volume foi então centrifugado (Centrífuga HITACHI, modelo himac CR-21E) a 3340 ×*g*, por 20 minutos a 4 °C. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi cuidadosamente transferido com auxílio de uma pipeta Pasteur para frascos de vidro pré-pesados. Os frascos foram fechados e congelados. Após total congelamento, os frascos foram colocados no liofilizador para retirada da umidade. A biomassa foi determinada em miligrama de biomassa seca por litro de meio de cultura.

(b) Floculação com NaOH: foram adicionados 0,5 mL de solução de NaOH (1M) para cada 100 mL de meio de cultura com pH inicial de 8,6; a floculação ocorreu em pH final de 10,3; aguardou-se 30 minutos e, após a decantação, a amostra foi centrifugada nas mesmas condições do item (a).

(c) Floculação com cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$): foram adicionados 0,1 mL de solução de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,3 M) para cada 100 mL de meio de cultura com pH inicial de 8,6; a floculação ocorreu em pH final de 6,3; aguardou-se 30 minutos e, após a decantação, a amostra foi centrifugada nas mesmas condições do item (a). As amostras foram processadas em triplicata.

9.2.3. Tratamento da biomassa

Para cada forma de obtenção de biomassa foram aplicados diferentes tratamentos de lavagem: (1) sem lavar; (2) lavagem com água destilada; (3) lavagem com bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) 0,5 M; (4) lavagem com cloreto de sódio (NaCl) 0,15 M. Após centrifugação e descarte do sobrenadante, a biomassa residual foi lavada adicionando-se 100 mL de solução de lavagem e centrifugando-se novamente nas mesmas condições descritas no item (a) 9.2.2 Os tratamentos foram feitos com amostras em triplicata.

9.2.4. Extração e determinação do teor total de lipídeos

Foram realizadas três diferentes metodologias (a), (b), (c) respectivamente com amostras de biomassa liofilizadas:

(a) Adaptação do método de Bligh e Dyer (1959), na proporção de clorofórmio/metanol ($CHCl_3/CH_3OH$; 1/2, v/v): foram pesados 50 mg de

amostra de microalga liofilizada em tubos de ensaio de polipropileno de 12 mL, adicionou-se 3 mL de uma mistura de clorofórmio/metanol (1/2, v/v) e 10 µL de uma solução de butil hidroxi tolueno (BHT) (1% em metanol). A seguir, as amostras foram submetidas a ultrassom em um sonicador (USC 700, frequência 55 Hz) em banho de gelo por 3 ciclos de 15 minutos cada. Após o ultrassom, as amostras foram incubadas por 24 horas a 4 °C para favorecer a extração de lipídeos e protegidas da luz (embrulhada com papel alumínio) para reduzir a foto-oxidação das amostras. As amostras foram submetidas a ultrassom novamente por 3 ciclos de 15 minutos cada e centrifugadas a 2990 ×*g* por 20 minutos a 5 °C, o sobrenadante com a fase lipídica foi recuperado com uma pipeta Pasteur e reservado em outro tubo. Adicionou-se 1,5 mL da mistura $CHCl_3/CH_3OH$ (1/2, v/v) aos tubos com a biomassa residual e centrifugou-se novamente a 2990 ×*g*, por 20 minutos a 5 °C. O sobrenadante foi recuperado com uma pipeta Pasteur e transferido ao tubo reservado com a fase lipídica. Foram adicionados 2 mL de água destilada e 1 mL de $CHCl_3$ ao tubo reservado, as amostras foram então centrifugadas a 2990 ×*g* por 10 minutos a 5 °C. Recuperou-se a fase inferior (clorofórmio:lipídeo) com uma pipeta Pasteur e reservou-se em outro tubo. A fase aquosa foi lavada com 1 mL de $CHCl_3$ e centrifugada novamente a 2990 ×*g*, por 10 minutos a 5 °C. A fase inferior foi recuperada e transferida para o tubo reservado. Em uma câmara de exaustão de gases, a fase clorofórmio:lipídeo foi submetida a um fluxo de nitrogênio gasoso até total evaporação do clorofórmio. Os lipídeos foram então quantificados por gravimetria.

(b) Adaptação do método de Bligh e Dyer (1959), na proporção de clorofórmio/metanol ($CHCl_3/CH_3OH$; 2/1, v/v): A metodologia deste experimento é similar àquela apresentada acima, porém a proporção da mistura de $CHCl_3/CH_3OH$ foi alterada para 2/1, v/v.

(c) Adaptação do método de Folch *et al.* (1956): Foram pesados 50 mg de amostra de microalga liofilizada em tubos de ensaio de polipropileno de 50 mL; adicionou-se 10 mL de uma mistura de $CHCl_3/CH_3OH$ (2/1, v/v) e as amostras foram então trituradas em um homogeneizador (Van Potter Elvehyen) em velocidade média por 5 minutos. Após a trituração, as amostras foram centrifugadas a 1910 ×*g* por 8 minutos a 4 °C. O sobrenadante foi transferido para uma proveta graduada com tampa e adicionou-se 2,5 mL de solução de cloreto de potássio (KCl - 0,88%, m/v). O sistema foi manualmente agitado invertendo-se com cuidado as posições da boca e da base por três vezes seguidas; após alguns minutos, foi

observada a formação de duas fases: a superior, incolor e composta por água, metanol e compostos hidrofílicos e a inferior com lipídeos dissolvidos em clorofórmio. Assim que as duas fases se separaram completamente, a fase superior foi removida com uma pipeta Pasteur, transferida a um tubo e reservada. Adicionou-se à solução remanescente (proveta) uma mistura de metanol/água (1/1, v/v), correspondente a ¼ do volume da solução. O sistema foi agitado cuidadosamente e mantido em repouso até separação das fases e, só então a fase superior foi removida com pipeta Pasteur e transferida ao tubo reservado. A fase inferior (tubo) foi filtrada com auxílio de funil de vidro e por meio de filtros cônicos feitos de papel filtro qualitativo (12 cm de diâmetro), preenchidos com sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro. O filtrado foi recolhido em balão de vidro com boca esmerilhada. As amostras foram evaporadas em um evaporador rotativo a 40 °C, após total evaporação as mesmas foram solubilizadas com 5,0 mL de clorofórmio e transferidas para um balão volumétrico de 5,0 mL. Em uma câmara de exaustão de gases, a fase clorofórmio: lipídeo foi submetida a um fluxo de nitrogênio gasoso até total evaporação do clorofórmio. Os lipídeos foram então quantificados por gravimetria.

9.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.3.1. Lipídeos totais

As metodologias encontradas na literatura sobre análise de lipídeos totais não são muito claras para as microalgas. Devido a isso, foram testadas diferentes metodologias para extração de lipídeos totais, com o objetivo de padronizar uma técnica para as análises necessárias para realização deste trabalho. A maior parte dos métodos são adaptações dos métodos citados por Bligh e Dyer (1959) e Folch *et al.* (1956). Estas metodologias se baseiam na formação de uma mistura monofásica de clorofórmio e metanol ($CHCl_3/CH_3OH$). Para avaliar se houve diferença significativa entre as metodologias foi aplicado o Teste t, com auxílio das ferramentas de análise do *Excel*, para cada par de amostras, utilizando nível de significância de 5% (Rodrigues e Iemma, 2005).

Os resultados apresentados na Tabela 9-1 mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as metodologias adaptadas de Bligh e Dyer (1959) e Folch *et al.* (1956). O teor de lipídeos extraído pelo método de Bligh e Dyer (1959) adaptado foi no mínimo 56% maior para a microalga *N. oculata* e 90% maior para a microalga *P. tricornutum* em relação ao método de Folch *et al.* (1956). Mudando-se apenas a proporção de solvente no

método adaptado de Bligh e Dyer (1959) não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os resultados.

Pode-se concluir que, para este caso, a proporção do solvente não influenciou tanto quanto a metodologia, pois apesar de a metodologia adaptada de Folch *et al.* (1956) utilizar as mesmas proporções de solvente que a metodologia adaptada de Bligh e Dyer (1959), na proporção de $CHCl_3/CH_3OH$ (2/1, v/v), os resultados foram significativamente menores.

Tabela 9-1: Teor total de lipídeos (em % de biomassa seca) extraídos por diferentes metodologias

	Nannochloropsis oculata	*Phaeodactylum tricornutum*
A	8,1 ± 0,1	14,8 ± 0,5
B	8,9 ± 0,1	17,0 ± 0,6
C	5,2 ± 0,1*	7,8 ± 0,4*

Valores = médias das amostras em triplicata seguidas do erro padrão, * ($p < 0,05$, Teste t). Onde: [A] Adaptação do método de Bligh e Dyer $CHCl_3/CH_3OH$ (1/2, v/v); [B] Adaptação do método de Bligh e Dyer $CHCl_3/CH_3OH$ (2/1, v/v); [C] Adaptação do método de Folch *et al.* $CHCl_3/CH_3OH$ (2/1, v/v).
Fonte: Tabela elaborada pelos autores

Para este trabalho, a metodologia considerada mais adequada foi a adaptada de Bligh e Dyer (1959) nas proporções de $CHCl_3/CH_3OH$ (2/1, v/v). Portanto, as extrações de lipídeos aqui executadas foram realizadas apenas com esta metodologia. Observou-se que, apesar das características morfológicas das microalgas estudadas serem diferentes, a metodologia de Bligh e Dyer (1959) foi a que obteve maior teor de lipídeos para as duas espécies analisadas.

O teor de lipídeos da *P. tricornutum* foi cerca de 91% maior do que da *N. oculata* e, devido a este resultado, as etapas posteriores foram realizadas apenas com a microalga *P. tricornutum*.

9.3.2. Efeito dos tratamentos

Para avaliar o efeito dos tratamentos na obtenção de biomassa e lipídeos da microalga *Phaeodactylum tricornutum*, as amostras foram submetidas a três tipos de separação: Centrifugação sem floculação (F-0); floculação com

NaOH 1 M (F-NaOH) e floculação com $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,3 M (F-$FeCl_3$). Para cada tipo de separação foram aplicados quatro tratamentos de lavagem: sem lavagem (L-0); lavagem com água destilada (L-H_2O); lavagem com bicarbonato de amônio 0,5 M (L- NH_4HCO_3); lavagem com cloreto de sódio 0,15 M (L-NaCl), conforme descrito em 1.2.3. Os tratamentos foram comparados entre si por pares através do Teste t com nível de significância de 5% (Tabela **9-2**).

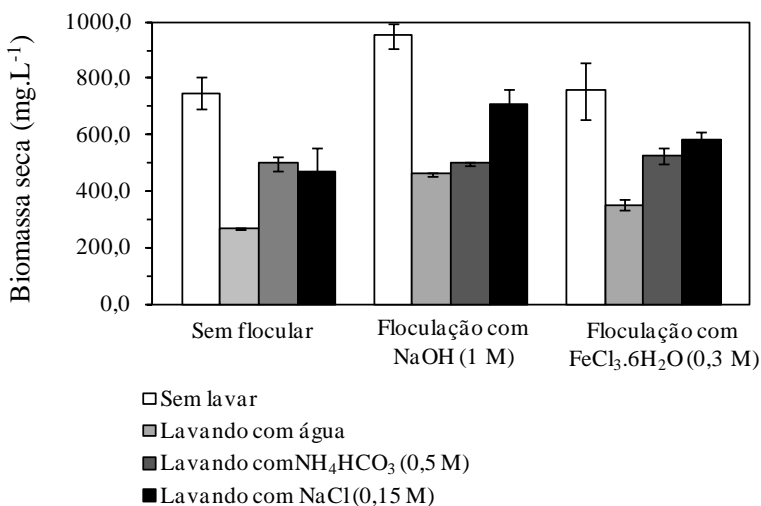
Tabela 9-2**: Teor total de lipídeos em relação à biomassa seca (%) e em relação ao volume de meio de cultura (mg.L^{-1}) da *Phaeodactylum tricornutum***

	Agente de lavagem	Biomassa seca (mg.L^{-1})	Lipídeo (%)	Lipídeos (mg.L^{-1})
F-0	L-0	748,3	16,6	124,6
	L-H_2O	268,7 (b*)	38,6	105,1 (b^{ns})
	L- NH_4HCO_3	499,7 (b*)	27,6	132,4 (b^{ns})
	L-NaCl	466,3 (b*)	26,4	125,2 (b^{ns})
F-NaOH	L-0	952,0 (a*)	15,1	142,0 (a^{ns})
	L-H_2O	462,7 (a*;b*)	23,8	110,6 (a^{ns};b^{ns})
	L- NH_4HCO_3	500,0 (a^{ns};b*)	20,8	103,8 (a^{ns};b^{ns})
	L-NaCl	709,3 (a*;b*)	16,3	115,0 (a^{ns};b^{ns})
F-$FeCl_3$	L-0	757,0 (a^{ns})	21,8	153,0 (a^{ns})
	L-H_2O	352,3 (a*;b*)	29,3	106,2 (a^{ns};b*)
	L- NH_4HCO_3	524,3 (a^{ns};b*)	15,4	80,2 (a*;b*)
	L-NaCl	580,0 (a^{ns};b*)	18,6	106,7 (a^{ns};b^{ns})

Onde: Tratamentos das amostras: (L-0) Sem lavar; (L-H_2O) lavada com água destilada; (L- NH_4HCO_3) lavada com bicarbonato de amônio 0,5 M; (L-NaCl) lavada com cloreto de sódio 0,15 M; (F-0) sem flocular; (F-NaOH) floculada com hidróxido de sódio 1 M; (F-$FeCl_3$) floculada com cloreto férrico hexahidratado 0,3 M. Comparação das amostras pelo Teste t: (a) efeito da floculação em relação às amostras não floculadas; (b) efeito da lavagem em relação às amostras não lavadas; (*;$p < 0,05$) houve diferença significativa entre os resultados comparados; (ns; $p > 0,05$) não houve diferença significativa entre os resultados comparados.

Fonte: Tabela elaborada pelos autores

A biomassa seca das amostras floculadas com NaOH foi significativamente maior em relação às amostras não floculadas, exceto para a amostra que foi lavada com NH_4HCO_3, a qual não apresentou diferença significativa (a^{ns}; $p > 0,05$) em relação às amostras submetidas ao mesmo tratamento de lavagem, mas sem flocular (Tabela **9-2**; Gráfico 9-1). Estes resultados indicam que a floculação com NaOH não influencia no resultado da análise de biomassa seca, apenas para as amostras lavadas com NH_4HCO_3.

Gráfico 9-1: Teor de biomassa seca ($mg.L^{-1}$) obtida a partir de microalgas submetidas a diferentes tratamentos de separação e lavagem

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores

O aumento da biomassa das amostras floculadas com NaOH sem lavar e lavadas com os outros agentes de lavagem (água, NaCl) é devido ao fato de que parte do NaOH é agregado à biomassa mesmo após centrifugação e lavagem.

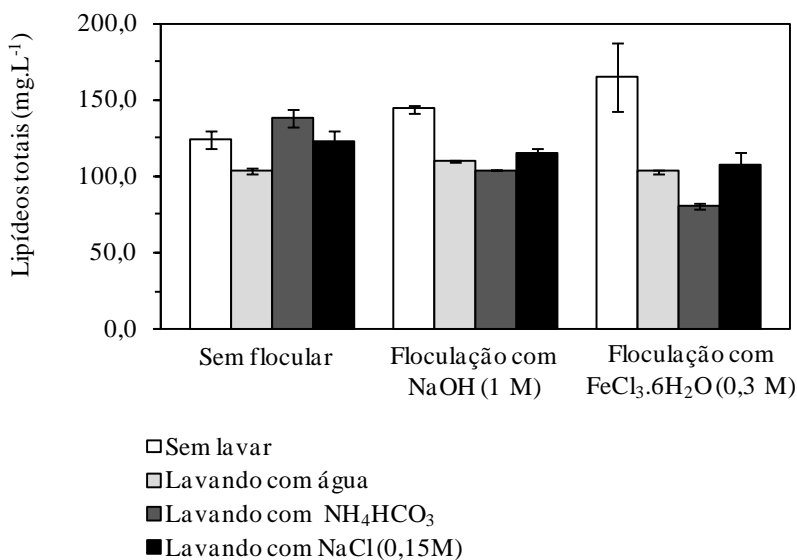
Quando se compara os teores de biomassa provenientes da lavagem com bicarbonato de amônio observam-se resultados equivalentes, sendo estes independentes dos processos de floculação. Este fato decorre da isotonicidade proporcionada pela solução de bicarbonato de amônio (evitando rompimento das células) e sua fácil remoção por evaporação a 60

°C (Zhu e Lee, 1997). Além disso, este agente de lavagem é facilmente disponível e barato. Sendo assim, este estudo sugere que este agente pode ser utilizado como uma alternativa de lavagem para o meio de cultura da microalga marinha *P. tricornutum*.O efeito da floculação com $FeCl_3$ apresentou comportamento diferente em relação à floculação com NaOH. Apenas as amostras lavadas com água apresentaram diferenças significativas (a*; $p < 0,05$) em relação às amostras submetidas ao mesmo tratamento de lavagem sem flocular. As outras amostras floculadas com $FeCl_3$ sem lavar e lavadas com NH_4HCO_3 e NaCl não apresentaram diferenças significativas (a^{ns}; $p > 0,05$) em relação às amostras submetidas ao mesmo tratamento de lavagem mas sem flocular (Tabela **9-2**; Gráfico 9-1).

As amostras lavadas com diferentes agentes de lavagem apresentaram resultados de biomassa seca significativamente diferentes (b*; $p < 0,05$) em relação às amostras não lavadas. A média de biomassa seca das amostras não lavadas foi de 2,1 a 2,8 vezes maior do que as lavadas com água destilada, de 1,4 a 1,9 vezes maior do que as lavadas com NH_4HCO_3 e de 1,3 a 1,6 vezes maior do que as lavadas com NaCl (Tabela **9-2**; Gráfico 9-1). Zhu e Lee (1997) demonstram que quando as células são expostas à variação da pressão osmótica elas podem se romper. Devido ao fato de que a microalga *P. tricornutum* ser marinha, quando a adição de água destilada foi realizada, as células podem ter sido rompidas pela ação da pressão osmótica, explicando assim os baixos valores de biomassa obtidos nas amostras lavadas com água destilada. Além disso, os valores de biomassa seca das amostras sem lavar foram mais altos devido à presença de sais do meio que não foram totalmente removidos. Deve-se, ainda, considerar a possibilidade da presença de sal referente à solução de lavagem (principalmente em relação ao NaCl) na biomassa obtida.

O teor de lipídeos das amostras floculadas com NaOH não apresentou diferença significativa (a^{ns}; $p > 0,05$) em relação às amostras submetidas ao mesmo tratamento de lavagem mas sem flocular (Tabela **9-2**; Gráfico 9-2). O efeito da floculação com $FeCl_3$ na extração de lipídeos foi significativamente diferente (a*; $p < 0,05$) apenas para a amostra lavada com NH_4HCO_3 em relação às amostras submetidas ao mesmo tratamento de lavagem sem flocular, as outras amostras floculadas com $FeCl_3$ sem lavar e lavadas com água e NaCl não apresentaram diferenças significativas (a^{ns}; $p > 0,05$) em relação às amostras submetidas ao mesmo tratamento de lavagem mas sem flocular (Tabela **9-2**; Gráfico 9-2).

As amostras lavadas com diferentes agentes de lavagem apresentaram resultados de teor de lipídeos significativamente diferentes (b*; $p < 0,05$) em relação às amostras não lavadas apenas para as amostras floculadas com $FeCl_3$ e lavadas com água e NH_4HCO_3. O efeito da lavagem não alterou significativamente o teor de lipídeos (b^{ns}; $p > 0,05$) para todas as amostras lavadas e floculadas com NaOH em relação às amostras não lavadas (Tabela **9-2**; Gráfico 9-2).

Gráfico 9-2: Teor de lipídeos totais ($mg.L^{-1}$) de microalgas submetidas a diferentes tratamentos de separação e lavagem

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

São encontrados na literatura teores de lipídeos expressos em percentual de biomassa seca (Fuentes *et al.*, 2001), e em $mg.L^{-1}$ de meio de cultura (Ohse *et al.*, 2008). Os resultados expressos em percentual de lipídeos a partir da biomassa seca não são claros quando não se sabe a forma de extração e a quantidade da biomassa extraída. Muitos dados encontrados na literatura mostram apenas o teor de lipídeo em percentual de biomassa com altos percentuais sem considerar o meio de cultura original. Esta última informação torna-se muito importante quando se considera o cultivo

de microalgas para produção de biocombustíveis em grande escala. Os resultados aqui mostrados enaltecem a importância desta abordagem, como por exemplo, no caso da amostra não floculada e lavada com água (F-0;L-H_2O) os teores de lipídeo foram maiores quando comparadas aos teores da amostra não floculada e não lavada (F-0;L-0) (Tabela **9-2**). Entretanto, o rendimento em mg de lipídeo por litro de meio de cultura foi maior para a amostra F-0;L-0 do que para a amostra F-0;L-H_2O (Tabela **9-2**, Gráfico 9-2).

O custo para a floculação de um mesmo volume de meio de cultura utilizando o agente floculante NaOH é 60% mais barato do que quando utilizado o agente floculante $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. No experimento realizado por Horiuchi *et al.* (2003), o meio de cultura clarificado após floculação com NaOH foi reutilizado adicionando-se solução de HCl para ajustar o pH. Após clarificação, nenhum inóculo foi empregado, mas as células remanescentes voltaram a se multiplicar após neutralização do meio. Este resultado sugere que as células após floculação não foram seriamente danificadas pelo tratamento alcalino. A colheita de células de microalgas proposta neste trabalho tem várias vantagens, incluindo alta recuperação de células, simplicidade operacional, baixo custo e reutilização do caldo clarificado.

9.4. CONCLUSÕES

A partir deste estudo foi delineada uma metodologia para determinação do teor lipídico em biomassa proveniente da cultura das microalgas marinhas *Phaeodactylum tricornutum* e *Nannochloropsis oculata*. Esta metodologia foi então empregada para avaliar a influência dos processos de floculação e lavagem sobre teor lipídico total de biomassa obtida. Estes resultados demonstram que a floculação com NaOH (1M) não altera significativamente ($p > 0,05$) o teor lipídico total em relação ao volume de meio de cultura processado ($mg.L^{-1}$). Visto que a floculação torna-se necessária para viabilizar a obtenção de biomassa em grande escala, este processo pode então ser introduzido sem comprometimentos dos rendimentos em lipídeos. O processo de lavagem também não influencia no teor lipídico, entretanto este processo pode ter importância nos seguintes eventos: (a) reduz o volume de biomassa a ser processado (eliminação de contaminantes); (b) pode reduzir a quantidade de sais originários do meio de cultura, os quais podem comprometer o maquinário utilizado na extração de lipídeos.

9.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLIGH, G. E.; DYER, J. W. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v.37, p.911-917, 1959.

BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy**, June 2008. Disponível em: <http://www.bp.com/statisticalreview>. Acesso em 21/1/2009.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v.25, p.294-306, 2007.

FOLCH, J. *et al.* A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. **Journal of Biology and Chemistry**, v.226, p.497-509, 1956.

FRONDEL, M. *et al.* J. Biodiesel: A new oildorado? **Energy Policy**, v. 35, p. 1675-1684, 2007.

FUENTES, M. M. R. *et al.* Biomass nutrient profiles of the microalgae *Phaeodactylum tricornutum*. **Journal of food biochemistry**, v. 25, p. 57-76, 2001.

GONZÁLES, I. M. J. *et al.* Optimization of Fatty Acid Extraction from *Phaeodactylum tricornutum* UTEX 640 Biomass. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, p.1735-1740, 1998.

GRIMA, E. M. *et al.* Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v.20, p.491-515, 2003.

GUILLARD, R. R. L. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. **In: Culture of Marine Invertebrates Animals**. Plenum Publishing, New York, 29-60p., 1975.

GUSCHINA, I. A., HARWOOD, J. L., Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae. **Progress in Lipid. Research**, v.45, p.160-186, 2006.

HORIUCHI, J. *et al.* Effective Cell Harvesting of the Halotolerant Microalga *Dunaliella tertiolecta* with pH Control. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.95, p.412-415, 2003.

MOLINA, E. *et al.* Tubular photobioreactor design for algal cultures. **Journal of Biotechnology**, v. 92, p. 113-131, 2001.

OHSE, S. *et al.* Crescimento de microalgas em sistema autotrófico estacionário. **Biotemas**, v. 21, p. 7-18, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos**. Ed. 1. São Paulo: Casa do Pão Editora, 2005.

ROSENBERG J. N. *et al.* A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 19, p. 430-436, 2008.

SEMINÁRIO – Investimentos em Biodiesel, 2006. Rio de Janeiro. **Consolidação do Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel no Brasil**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/ conhecimento/seminario/Biodiesel_casacivil.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2008.

SHEEHAN, J. *et al.* A look back at the U. S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae. U.S. Report NREL/TP-580-24190. **Golden CO: National Renewable Energy Laboratory**, 323 p. Colorado, 1998.

SONG D. *et al.* Exploitation of oil-bearing microalgae for biodiesel. **Chinese journal**

of biotechnology, v. 24, p. 341-348, 2008.

SPOLAORE, P. *et al.* Commercial Applications of Microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, p. 87-96, 2006.

ZHU, C. J.; LEE, Y. K. Determination of biomass dry weight of marine microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v.9, p.189-194, 1997.

III

ETANOL

10

EFEITO DA CATÁLISE FOSFÓRICA SOBRE O PRÉ-TRATAMENTO A VAPOR E HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO DE CANA

Ana Paula Pitarelo, Arion Zandoná Filho, Danielle Szczerbowski, Luiz Pereira Ramos & Papa Matar Ndiaye

RESUMO

Este capítulo apresenta alguns dos resultados da pesquisa que teve por objetivo investigar as condições ótimas de pré-tratamento a vapor do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de substratos de elevada susceptibilidade à hidrólise enzimática. O pré-tratamento do bagaço foi realizado sob diferentes condições, de acordo com planejamentos fatoriais com quadruplicatas no ponto central. Nestes experimentos, amostras de bagaço foram pré-tratadas na ausência e na presença de ácido fosfórico como catalisador. Experimentos realizados a 210 °C por 4 minutos resultaram nos maiores índices de recuperação da celulose e hemiceluloses em relação à composição química do bagaço não tratado. Estes índices foram de 76% e 97% para a auto-hidrólise e 93 e 98% para a catálise fosfórica, empregando 38 mg de ácido/g de bagaço seco. No que tange à hidrólise enzimática, substratos derivados da catálise fosfórica apresentaram-se bem mais acessíveis à hidrólise enzimática. Rendimentos da ordem 80% foram obtidos para a sacarificação da celulose, o que oferece grandes perspectivas para o sucesso das etapas subsequentes de fermentação. Portanto, a catálise fosfórica poderá se revelar como uma alternativa viável para a produção de bioetanol a partir do bagaço de cana.

Palavras-chave: bagaço-de-cana, explosão a vapor, ácido fosfórico, hidrólise enzimática.

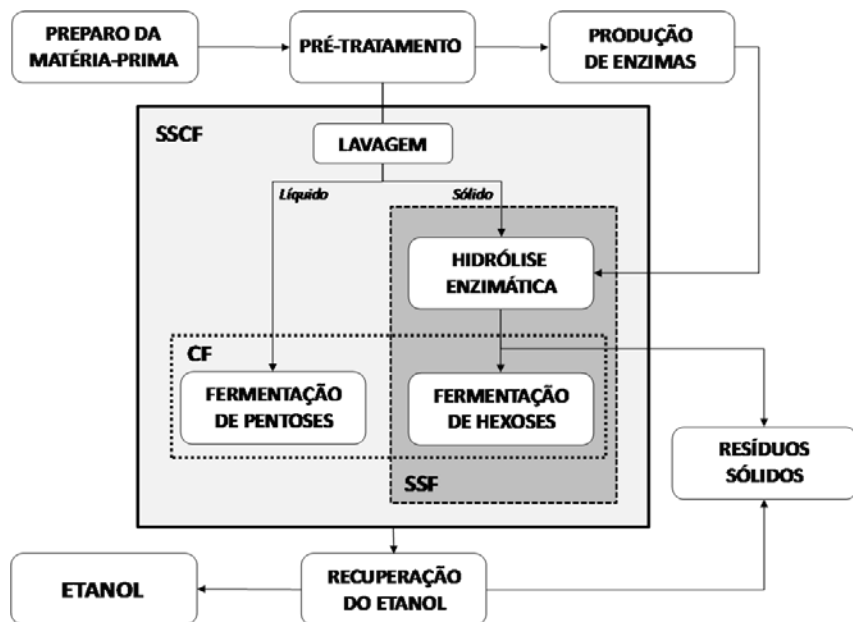
10.1. INTRODUÇÃO

O planeta Terra é abundante em biomassas de origem vegetal, animal e microbiana. Ao contrário das fontes fósseis de energia, como o petróleo e o carvão mineral, a produção de biomassa é considerada renovável por apresentar um ciclo anual, muito mais favorável para garantir o suprimento e a sustentabilidade de nossos processos industriais (Cardona e Sánchez, 2007). Como exemplos de biomassa amplamente empregada para fins energéticos, figuram os materiais ditos lignocelulósicos, que podem ser diretamente ou indiretamente utilizados para a produção de biomoléculas, insumos químicos e biocombustíveis líquidos como o bioetanol. No entanto, algumas destas aplicações são limitadas pela associação que existe entre os três principais componentes da parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina (Ramos, 2003).

O bioetanol pode ser obtido a partir de diferentes tipos de biomassas e por diferentes tecnologias de conversão, sendo que estas podem ser de primeira ou de segunda geração. Enquanto as tecnologias de primeira geração estão baseadas na fermentação da sacarose, presente, por exemplo, no caldo de cana-de-açúcar, as tecnologias de segunda geração utilizam resíduos agrícolas e agroindustriais para este mesmo fim (Ramos, 2003; Pitarelo, 2007). Neste caso, o processo fermentativo é baseado nos carboidratos liberados da biomassa vegetal por hidrólise da celulose e das hemiceluloses, fato que oferece barreiras tecnológicas que ainda vêm sendo estudadas por vários grupos de pesquisa em todo o mundo.

A produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos envolve diferentes etapas como o preparo da matéria-prima, o pré-tratamento, a lavagem do substrato para remoção de inibidores, a hidrólise enzimática ou sacarificação da celulose, a fermentação das hexoses, a fermentação das pentoses, a recuperação do etanol e a separação e tratamento de efluentes. Além disso, a desintoxicação dos hidrolisados ácidos, decorrentes da etapa de pré-tratamento, também pode fazer parte integrante do processo. Tais etapas podem ser realizadas em unidades independentes ou integradas, como mostra a Figura 10-1, sendo que a integração destas visa diminuir as dificuldades técnicas inerentes ao processo e, naturalmente, a redução de seu custo operacional, que ainda representa um dos principais obstáculos a serem superados (Ramos, 2003; Cardona e Sánchez, 2007). Três possíveis estratégias de integração têm sido investigadas nestas últimas décadas: a co-fermentação de pentoses e hexoses (CF); a sacarificação e fermentação simultâneas (SSF); e a sacarificação e cofermentação simultâneas (SSCF)

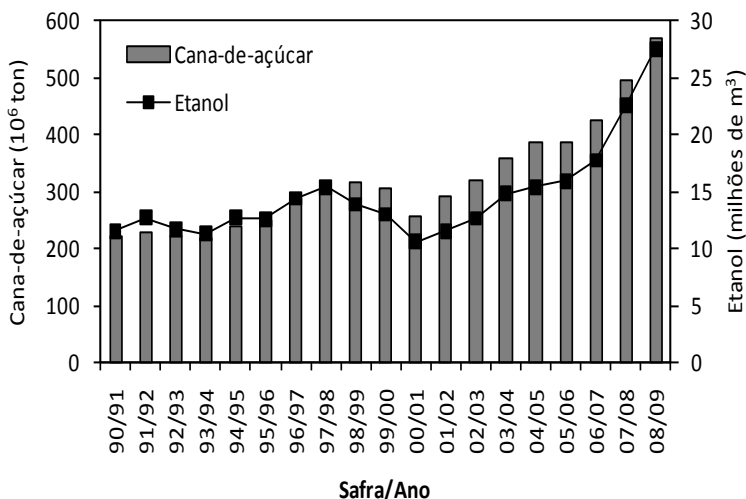
(Figura 10-1). Tais integrações ainda oferecem alguns problemas, como a inexistência de um micro-organismo industrial capaz de fermentar pentoses e hexoses eficientemente, as limitações causadas pelo acúmulo de etanol em reatores SSF e a união destes processos em um único biorreator, cujos parâmetros operacionais têm que respeitar as limitações de cada etapa simultaneamente.

Figura 10-1: Diagrama global de produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica

Obs: O significado das abreviações encontra-se no texto
Fonte: Imagem elaborada pelos autores.

Neste cenário, vale ressaltar que a investigação científica nesta área busca incessantemente a redução no impacto inibitório dos produtos da reação sobre enzimas e microorganismos, o aproveitamento racional das pentoses e a execução destas etapas de modo contínuo e eficiente. Finalmente, materiais lignocelulósicos residuais seriam destinados à produção de ração animal ou à geração de energia nas unidades fabris, quer por processos de co-geração, quer pelo seu aproveitamento como substrato para a produção de biogás. O bioetanol é um biocombustível oxigenado (35% de oxigênio) cuja produção é estritamente baseada em recursos

renováveis, oferecendo, assim, uma alternativa de grande potencial para redução das emissões dos gases do efeito estufa (Magalhães *et al.*, 2007; Balat, 2008). Neste sentido, a produção de bioetanol a partir de resíduos industriais, como os bagaços e as palhas de cana, milho e sorgo, representa uma das mais importantes alternativas para a consolidação de um modelo sustentável que esteja voltado à produção de combustíveis renováveis para os setores automotivos e de transporte (Sukumaram *et al.,* 2009)

A produção de cana-de-açúcar no Brasil, segundo as estatísticas da União da Indústria de Cana-de-açúcar (Única), foi de 570 milhões de toneladas na safra de 08/09 (Gráfico 10-1), com uma produtividade de 77.200 kg de cana-de-açúcar por hectare, sendo que aproximadamente 45% destinada para açúcar e 55% para o álcool. Nessa safra, foram produzidos 31 milhões de toneladas de açúcar e 27 milhões de m^3 de etanol no país. A quantidade de cana processada gerou cerca de 160 milhões de toneladas de bagaço. Embora grande parte do bagaço venha sendo utilizada para fins energéticos, seus excedentes ainda representam uma oportunidade que a agroindústria não pode desprezar.

Gráfico 10-1: Produção de Cana-de-açúcar e Etanol no Brasil, no período de 1990 a 2009 (Única, 2010)

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Há, portanto, um amplo reconhecimento de que a produção anual de bagaço de cana atinge cifras vultuosas e que o aproveitamento destes resíduos é uma necessidade nacional, com amplo espaço para o desenvolvimento de atividades mais nobres do que a geração direta de energia por combustão ou gaseificação. Dentre estas, a otimização do pré-tratamento a vapor do bagaço para a produção de etanol celulósico tem sido há muito defendida por vários pesquisadores, sendo que sua implementação industrial ainda se vê comprometida pela falta de maiores evidências quanto à economicidade do processo (Silva, 1995; Cardona e Sánchez, 2007). Assim sendo, converter o bagaço de cana em material fibroso, cujo componente celulósico possa ser facilmente hidrolisado a açúcares fermentescíveis pela ação de enzimas, tem sido um dos objetivos de nossas linhas de pesquisa.

10.2. PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O primeiro passo para a utilização da fitobiomassa como matéria-prima para processos químicos e/ou biotecnológicos é o de amenizar a interação existente entre os seus principais componentes, razão pela qual há a necessidade do emprego de um método de pré-tratamento.

Vários métodos de pré-tratamento têm sido propostos na literatura para separação e aproveitamento de materiais lignocelulósicos. Tais técnicas são baseadas em processos mecânicos, físicos, químicos, biológicos ou na combinação destes. Dos vários processos descritos na literatura, os mais comuns são baseados no emprego de álcali (Hernández-Salas *et al*., 2009; Hendriks e Zeeman, 2009; Dawson e Boopathy, 2008), hidrólise ácida (Balat *et al*., 2008; Cara *et al*., 2008; Zhang *et al*., 2007; Taherzadeh e Karimi, 2007), explosão a vapor (Hernández-Salas *et al*., 2009; Hendriks e Zeeman, 2009; Martín., 2008; Ramos, 2003; Cunha *et al*., 2001; Glasser e Wright, 1997), água quente (Laser *et al*., 2002; Sun e Cheng, 2002), oxidação úmida (*Wet Oxidation*) (Hendriks e Zeeman, 2009; Martín *et al*., 2008), amônia liquida (*Ammonia Fibre Explosion* ou AFEX) (Hendriks e Zeeman, 2009; Balat *et al*., 2008; Hamelinck *et al*., 2005) e pré-tratamento biológico (Lee, 1997; Martín *et al*., 2002; Balat *et al*., 2008; Cara *et al*., 2008; Dawson e Boopathy, 2008; Hamelinck *et al*., 2005), todos com o propósito de desagregar a estrutura associativa da lignocelulose para produzir combustíveis renováveis ou insumos químicos a partir da biomassa vegetal.

10.3. PRÉ-TRATAMENTO POR EXPLOSÃO A VAPOR

O pré-tratamento, sob o ponto de vista econômico, deve melhorar a produção de açúcares livres a partir das hemiceluloses e da celulose (esta última, por hidrólise enzimática após o pré-tratamento), evitar a degradação ou perda de carboidratos, minimizar a formação de inibidores e ser de baixo custo operacional (Sun e Cheng, 2002). Entre os diferentes métodos estudados, o pré-tratamento por explosão a vapor tem sido um dos mais utilizados, sendo considerado um pré-tratamento efetivo para os processos de sacarificação e fermentação simultâneas (SSF). No pré-tratamento a vapor, a biomassa é exposta a altas pressões e temperaturas por um determinado tempo e, em seguida, a uma rápida redução da pressão. Ao longo do processo, as ligações que asseguram a coesão da biomassa são fragilizadas e, em parte, quebradas, de forma que, no momento da descompressão, o material é desfibrado e reduzido a partículas menores.

Durante o processo de pré-tratamento a vapor, todos os componentes da biomassa sofrem hidrólise, mas as hemiceluloses são as mais profundamente modificadas por este tipo de reação. Sob a ação da temperatura e da pressão, os grupamentos acetil presentes nas hemiceluloses são hidrolisados a ácido acético e o ácido liberado no meio catalisa a quebra das ligações do complexo lignina-carboidrato, provocando a solubilização de grande parte das hemiceluloses que podem, então, ser facilmente removidas por extração aquosa (auto-hidrólise). Desta forma, a fração insolúvel em água retém a quase totalidade da celulose e de uma lignina parcialmente modificada que pode ser extraída com álcali, etanol ou dioxano.

O aumento da severidade do pré-tratamento (aumento da temperatura e/ou do tempo de residência do material no reator) favorece as reações de hidrólise da celulose e das hemiceluloses, provoca o início das reações de desidratação das pentoses e hexoses, com a formação de furfural e hidroximetilfurfural (Ruiz *et al*., 2008; Hendriks e Zeeman, 2009; Brownell *et al*., 1986; Silva, 1995; Ramos, 2003), e aumenta as reações de condensação dos taninos e outras subestruturas que compõem os extraíveis (Lomax *et al*., 1994). O pré-tratamento a vapor também favorece a quebra de ligações mais termolábeis da lignina, principalmente as ligações β-*O*-4, levando à formação de novas ligações e à fragmentação de partes do componente lignínico (Ruiz *et al*., 2008; Tanahashi, 1990).

A impregnação de materiais lignocelulósicos com ácidos minerais, antes do pré-tratamento por explosão a vapor, tem sido proposta como alternativa para produzir substratos de maior área superficial, devido, particularmente, aos maiores índices de remoção de hemiceluloses e lignina (Galbe *et al.*, 2002; Söderström *et al.*, 2002). Além disso, esta estratégia propicia a redução da temperatura e do tempo de pré-tratamento da fitobiomassa, produzindo substratos mais acessíveis à hidrólise enzimática. Dentre uma variedade de catalisadores ácidos descritos na literatura, o H_2SO_4 diluído e o SO_2 têm sido amplamente estudados. Entretanto, o uso de SO_2 é mais vantajoso que o H_2SO_4 por permitir uma distribuição mais uniforme no material celulósico e resultar em menores problemas de corrosão dos equipamentos (Galbe e Zacchi, 2002, Ramos, 2003). O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da catálise fosfórica sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana, em comparação com procedimentos de auto-hidrólise realizados nas mesmas condições.

10.4. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O pré-tratamento da lignocelulose para sua bioconversão a bioetanol envolve a hidrólise enzimática de seus polissacarídeos, que é possível apenas em substratos de alta reatividade, ampla área superficial, alta porosidade e baixa organização estrutural ou cristalinidade (Sun e Cheng, 2002). Tais propriedades melhoram a taxa de hidrólise enzimática e aumentam o rendimento em açúcares fermentescíveis a partir da celulose e das hemiceluloses (Balat *et al.*, 2008).

Na hidrólise enzimática, diferentes tipos de celulases fúngicas e bacterianas podem ser utilizadas. Como resultado, a celulose é hidrolisada a açúcares que podem ser fermentados a etanol por leveduras ou bactérias (Sun e Cheng, 2002). Geralmente, essa degradação é caracterizada por uma fase inicial rápida, seguida por uma segunda fase lenta que prossegue até que todo o substrato seja consumido (Balat *et al.*, 2008).

As celulases atuam de forma sinérgica através de três atividades específicas: as endoglucanases (EG), as exoglucanases ou celobiohidrolases (CBH) e as beta-glucosidases (BGL) (Lima e Rodrigues, 2007). As endoglucanases desempenham um importante papel na hidrólise da celulose por clivarem as cadeias aleatoriamente, gerando em um rápido decréscimo do seu grau de polimerização.

Elas hidrolisam ligações intramoleculares β -1,4-glucosídicas das cadeias da celulose para produzir novos terminais redutores e não redutores. As celobiohidrolases agem nestes mesmos terminais para liberar principalmente a celobiose e as β-glucosidases completam o processo catalisando a hidrólise da celobiose a glucose, a fim de eliminar o seu efeito inibidor sobre as outras enzimas do complexo (Ramos *et al*, 1993).

A concentração do substrato é um dos principais fatores que afetam o rendimento e a velocidade inicial da hidrólise, mesmo quando a relação entre a concentração de substrato e a carga enzimática empregada no processo é mantida constante (Ramos, 2003). Segundo alguns autores, a alta concentração de substrato no meio de reação dificulta os fenômenos de transferência de massas, como também aumenta a concentração dos produtos de hidrólise no meio (celobiose e glucose), interferindo diretamente na eficiência do processo de sacarificação por inibição retroativa das enzimas (Sun e Cheng, 2002).

As enzimas responsáveis pela hidrólise da celulose inicialmente adsorvem sobre a superfície do substrato para depois promoverem a hidrólise da ligação glicosídica e retornarem à solução (dessorção). Este processo pode eventualmente levar a uma desativação parcial das enzimas, causada principalmente pela adsorção irreversível sobre regiões hidrofóbicas do complexo lignina-carboidrato. No entanto, é possível minimizar este efeito mediante a adição de surfactantes ao meio. Por outro lado, as celulases podem ser parcialmente recicladas após a hidrólise, mas a eficiência com que isto pode ser realizado depende muito das propriedades e da composição química do substrato (Sun e Cheng, 2002).

10.5. MATERIAL E MÉTODOS

10.5.1. Material

O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido junto à Indústria Sucroalcooeira Melhoramentos S/A (Jussara, PR). A análise foi realizada com o bagaço oriundo da colheita mecanizada da cana. As enzimas comerciais empregadas neste trabalho corresponderam às preparações Celluclast 1.5L FG® e Novozym 188® (Novozymes, Bagsvaerd, Denmark). Celluclast 1.5L FG é uma preparação celulásica produzida pelo fungo *Trichoderma reesei*, enquanto que a Novozym 188 corresponde a uma preparação β-glucosidásica de *Aspergillus niger*.

10.5.2. Métodos

O peso seco das amostras de bagaço de cana in natura e pré-tratado por explosão a vapor foi determinado em estufa a 105 ºC por 2 h para eliminação da umidade e o peso seco foi calculado em relação à massa seca do material original. O teor de cinzas destes materiais foi determinado segundo a Norma TAPPI T211 am-93.

O pré-tratamento foi realizado utilizando-se um reator de aço inox com capacidade para 10 L (Figura 10-2), provido de sensores para o acompanhamento da pressão e da temperatura, além de válvulas de controle para entrada de vapor e sua subsequente descompressão. Ao reator está acoplada uma caldeira geradora de vapor, um compressor de ar e um ciclone, empregado para descarga e coleta do material.

Os experimentos foram realizados utilizando um planejamento fatorial 23 cujas variáveis, em dois níveis, foram: concentração do ácido fosfórico (0 e 38 mg de H3PO4 por g de bagaço em relação ao peso seco), temperatura (195 e 210 °C) e tempo de residência do material no reator (4 e 8 min), com ponto central (PC) em quadruplicata a 203 ºC por 6 min e 19 mg de ácido/g de bagaço seco. No total, foram realizados 12 experimentos.

Figura 10-2: Instalações do Reator de Explosão a Vapor, localizado em instalações da Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Fonte: Imagem elaborada pelos autores.

Após o pré-tratamento, o bagaço de cana, recuperado do ciclone em suspensão aquosa, foi mantido sob agitação mecânica por 1 hora na temperatura ambiente, a uma consistência de aproximadamente 5% (m/v). A suspensão foi então filtrada em um funil de Buchner e as fibras, retidas em uma tela de *nylon*, foram ressuspensas em água para serem submetidas a uma nova etapa de lavagem aquosa, nas mesmas condições de extração empregadas anteriormente. As amostras foram separadas em fração solúvel em água (BES), composta pelo hidrolisado das hemiceluloses, e fração insolúvel em água (BEI), formada por celulose, lignina e hemicelulose residual.

A composição química do bagaço *in natura* e dos substratos pré-tratados a vapor foi realizada de acordo com o método TAPPI T222 os-74 para a determinação de lignina de Klason. O teor de lignina insolúvel em meio ácido foi determinado por gravimetria e a lignina solúvel, por espectroscopia no ultravioleta. A composição em carboidratos dos substratos celulósicos, e seus respectivos produtos de desidratação, foram determinados no hidrolisado resultante da determinação de Klason usando um sistema cromatográfico Shimadzu modelo LC10AD, provido de amostrador automático SIL10A, desgaseificador de fase móvel modelo DGU14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detectores modelos RID10A para índice de refração e SPD-M10Avp para espectrofotometria no ultravioleta. A análise foi realizada em coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) a 65°C, precedida por pré-coluna Cation-H e eluída com fase móvel H2SO4 8 mM a uma vazão de 0,6 mL/min (Irick *et al*., 1988; Fontana *et al*., 2002). A quantificação foi efetuada por padronização externa, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, celobiose, glucose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, hidroximetilfurfural e furfural, levando-se em conta seus respectivos fatores de hidrólise ácida.

A hidrólise enzimática dos substratos obtidos após o pré-tratamento a vapor foi realizada a 45 °C e 150 rpm em suspensão contendo 2% (base seca) do substrato, ao qual foi adicionada uma mistura de Celluclast 1.5L e Novozym 188® (Novozymes) com atividades celulásica de 15 UPF/g e celobiásica de 13,5 UCB/g de substrato.

10.6. RESULTADOS

Pelo método de determinação de lignina proposto por Klason e modificado por Gomide e Demuner (1986), foi possível determinar a

quantidade de lignina total das amostras de bagaço livres de extrativos, bem como quantificar os principais monômeros constituintes dos polissacarídeos por análise cromatográfica dos hidrolisados de Klason. O bagaço *in natura* apresentou a seguinte composição química: glucanas, 42,10%; xilanas, 17,48%; arabinose, 2,53%; grupo acetil, 3,20%; lignina de Klason (insolúvel em meio ácido), 29,44%; lignina solúvel em meio ácido, 1,26%; e cinzas, 3,10%.

Os rendimentos do pré-tratamento a vapor foram avaliados em relação à temperatura, o tempo de residência do material no reator e presença ou não de catalisador. A Tabela 10-1 mostra os rendimentos de recuperação da fração solúvel (BES) e insolúvel (BEI) obtidos para a explosão a vapor do bagaço de cana.

Tabela 10-1: Rendimentos de recuperação da fração solúvel e insolúvel após o pré-tratamento a vapor

Exp.	Condições	Rendimento (%)		
		BES [1]	BEI [1]	Total
1	4 min, 195 ºC, 50% de umidade	20,8	65,5	86,3
2	8 min, 195 ºC, 50% de umidade	20,9	64,4	85,3
3	4 min, 210 ºC, 50% de umidade	21,6	64,7	76,1
4	8 min, 210 ºC, 50% de umidade	21,3	54,5	75,8
5	4 min, 195 ºC, 38 mg H_3PO_4/g	22,3	54,1	76,4
6	8 min, 195 ºC, 38 mg H_3PO_4/g	21,7	53,6	75,3
7	4 min, 210 ºC, 38 mg H_3PO_4/g	23,3	54,9	78,2
8	8 min, 210 ºC, 38 mg H_3PO_4/g	22,4	49,5	71,9
9	6 min, 203 ºC, 19 mg H_3PO_4/g	20,6	46,7	67,3
10	6 min, 203 ºC, 19 mg H_3PO_4/g	19,9	47,5	67,4
11	6 min, 203 ºC, 19 mg H_3PO_4/g	19,6	48,7	68,3
12	6 min, 203 ºC, 19 mg H_3PO_4/g	20,4	47,5	67,9
PCF[2]	6 min, 203 ºC, 19 mg H_3PO_4/g	20,1±0,5	47,6±1,1	67,7±1,4

[1] BES = fração solúvel; BEI = fração insolúvel; [2] PCF = média e desvio padrão do ponto central do planejamento.
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Os estudos realizados com o bagaço impregnado com ácido fosfórico apresentaram menores rendimentos em relação ao bagaço úmido (50% de umidade) empregado como referência (Tabela 10-1). Conforme as expectativas, amostras de bagaço submetidas a condições mais drásticas de pré-tratamento resultaram em um menor rendimento percentual de fibras

(BEI), indicando uma maior solubilização do material lignocelulósico na fração solúvel em água (BES). O rendimento de recuperação da fração insolúvel (BEI) decresceu de 65,5 para 49,5% com o aumento da drasticidade do pré-tratamento, indicando um aumento na solubilização do material lignocelulósico na fração solúvel (BES) e perda parcial na formação de produtos de desidratação para atmosfera, como, por exemplo, furfural e hidroximetilfurfural (HMF).

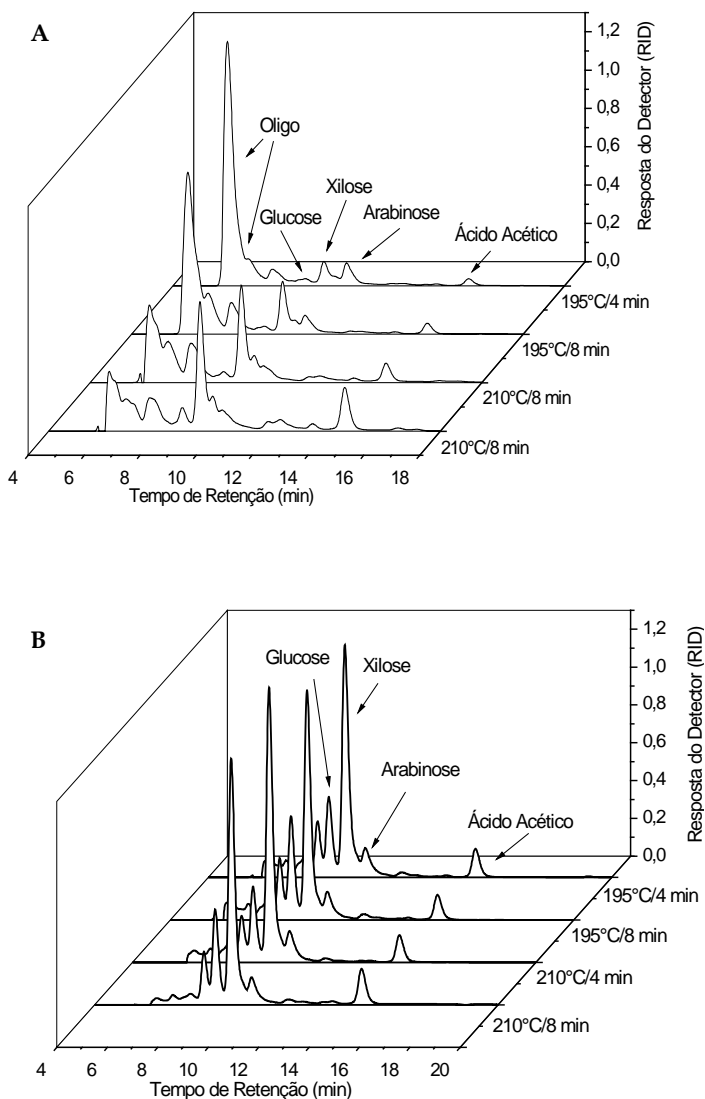
Por outro lado, a presença de ácido fosfórico (H3PO4) gerou uma diminuição na concentração dos oligossacarídeos hidrossolúveis na fração BES, já que grande parte desses oligômeros foi hidrolisada às suas formas monoméricas (Gráfico 10-2). O ponto central do planejamento (PCF) gerou rendimentos médios de 67,7±1,4% para pré-tratamentos realizados em quadruplicata. Portanto, os rendimentos obtidos no ponto central também retrataram a confiabilidade dos procedimentos empregados neste estudo.

O pré-tratamento por explosão a vapor teve grande influência sobre a composição química da fração BEI, principalmente em relação aos experimentos realizados na presença de ácido fosfórico (Tabela 10-2).

Tabela 10-2: Caracterização das frações BEI obtidas após o pré-tratamento a vapor do bagaço de cana

Exp.	Celulose AnGlc (%)	Hemicelulose (%)		Lignina Total (%)	Cinzas (%)
		AnXyl	AnAra		
BM[1]	42,10	17,48	2,53	30,70	3,10
1	51,02±0,35	9,66±0,33	1,20±0,07	29,62±0,06	2,44±0,10
2	53,48±0,32	8,71±0,15	0,78±0,02	30,96±0,10	3,21±0,12
3	55,68±0,41	7,07±0,25	0,68±0,02	32,71±0,28	3,07±0,05
4	52,74±0,30	6,42±0,16	0,69±0,05	32,22±0,32	3,59±0,02
5	56,27±0,30	3,23±0,13	0,59±0,02	32,72±0,26	3,28±0,13
6	58,03±0,27	2,17±0,14	0,42±0,06	34,74±0,17	2,88±0,12
7	56,03±0,31	2,58±0,18	0,65±0,02	30,37±0,12	3,03±0,17
8	54,45±0,45	3,01±0,31	0,46±0,04	34,62±0,49	4,22±0,13
PCF[2]	55,44±1,07	2,68±0,12	0,47±0,02	32,95±0,71	3,86±0,19

[1] BM = Bagaço *in natura*; [2] PCF = média e desvio padrão do ponto central do planejamento.
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Gráfico 10-2: Perfis cromatográficos

Perfis cromatográficos derivados dos experimentos de auto-hidrólise (A) e catálise fosfórica (B, 38 mg H_3PO_4/g de bagaço), obtidos com detectores de índice de refração (RID)

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Em geral, o pré-tratamento a vapor promoveu um pequeno aumento na quantidade de lignina presente na fração BEI, em comparação com o bagaço *in natura.* Por outro lado, o teor de glucose do bagaço de cana aumentou de 42,1% no material *in natura* para 55,7% (experimento 3 da Tabela 10-2) e 58,0% (experimento 6 da Tabela 10-2) nas frações BEI dos pré-tratamentos realizados, respectivamente, por auto-hidrólise e catálise fosfórica nas mesmas condições de temperatura e tempo de residência no reator. Estes aumentos de glucose e lignina no bagaço pré-tratado ocorrem principalmente pela remoção das hemiceluloses, embora outros fatores como a hidrólise parcial de regiões mais acessíveis da celulose e da lignina possam ter contribuído na modificação química do bagaço.

A Tabela 10-3 apresenta o balanço de massas do pré-tratamento a vapor do bagaço impregnado com ácido fosfórico. O pré-tratamento realizado a 210 °C por 4 min apresentou 93,41% de recuperação da glucose presente no bagaço *in natura*, sendo 21,64% na fração BES e 71,77% na fração BEI. Nesta condição, também foi obtido o maior percentual de recuperação da xilose (98,2%) e da arabinose (96,6%) presentes originalmente no bagaço *in natura*, sendo 93,8 e 84,8% na fração BES, e 4,5 e 11,8% na fração BEI, respectivamente.

O percentual de recuperação da lignina na fração BEI foi de 78,8%, indicando evidencias de sua despolimerização parcial durante o processo de explosão a vapor. Portanto, esta condição proporcionou os melhores índices de recuperação de carboidratos, confirmando que a presença de ácido fosfórico como catalisador, durante o pré-tratamento a altas temperaturas e menores tempos de residência, é desejável para maximizar a recuperação dos carboidratos presentes no bagaço da cana.

Entretanto, é necessário enfatizar que a presença de ácido fosfórico induziu aos maiores índices de sacarificação ácida da celulose, mas, por outro lado, permitiu a recuperação de uma fração BES mais rica em monossacarídeos, em comparação com o processo de auto-hidrólise na mesma condição.

Tal comportamento pode ser considerado interessante para fins biotecnológicos, já que os hidrolisados da fração BES estariam prontos para serem submetidos aos processos fermentativos subsequentes.

No que tange à hidrólise enzimática, os aumentos na temperatura do pré-tratamento e no tempo de residência do bagaço no reator proporcionaram um aumento significativo na susceptibilidade à hidrólise dos substratos produzidos por auto-hidrólise - Gráfico 10-3 (A). No entanto, esta tendência não foi observada em experimentos realizados com

substratos derivados da catálise fosfórica - Gráfico 10-3 (B). Os resultados obtidos para catálise fosfórica foram de quase 100% de hidrólise da celulose em 72 h de reação para todos os experimentos, sendo que em 8 h de reação, 80% da celulose presente no substrato já tinham sido hidrolisados à glucose e celobiose.

Tabela 10-3: Balanço de massa total do pré-tratamento via auto-hidrólise e catálise fosfórica

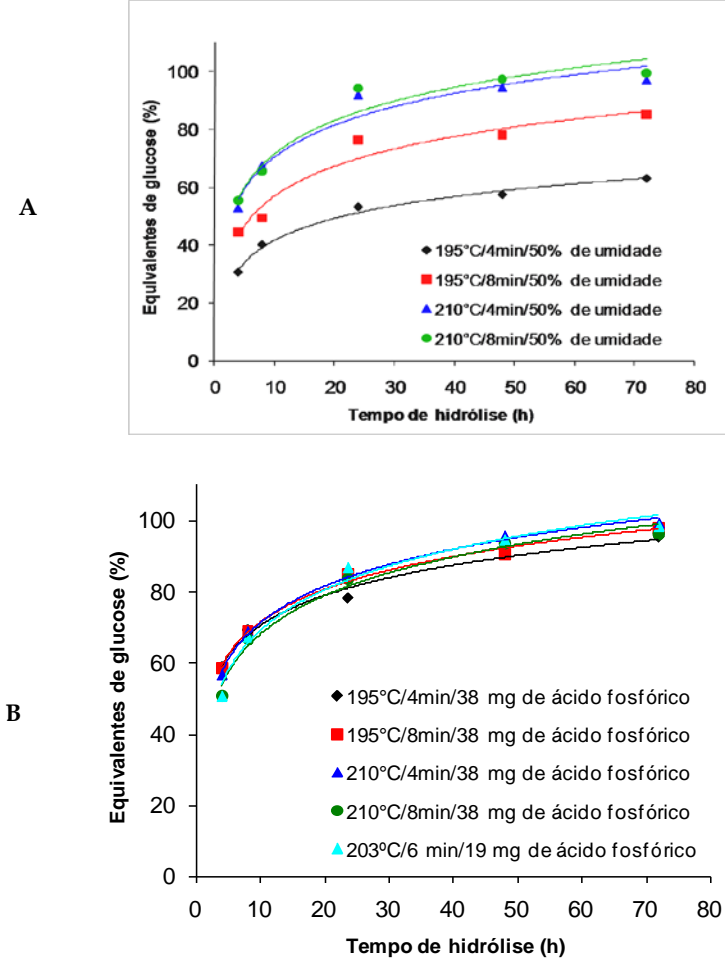
Componentes [1]	Rendimentos (%) em cada experimento							
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Hemiceluloses								
AnXyl	95,5	88,6	93,8	94,4	95,7	95,5	98,2	95,0
AnAra	81,3	71,6	84,8	82,8	95,9	85,85	96,6	82,9
Grupo Acetil	44,6	49,4	42,9	51,2	54,8	59,5	52,8	54,6
Celulose (AnGlc)	83,7	84,6	76,2	85,8	86,9	88,4	93,4	85,3
Lignina	98,6	100,3	80,1	101,1	81,4	87,85	78,8	85,2

[1] Total = recuperação dos componentes na BES e BEI.
Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

O pré-tratamento utilizando ácido fosfórico produziu polpas celulósicas mais homogêneas, facilitando o ataque das enzimas. A velocidade de reação foi aumentada principalmente nas primeiras horas de reação, proporcionando uma hidrólise mais rápida do que os experimentos de auto-hidrólise.

Outro fato interessante a ser observado diz respeito à condição de menor drasticidade (195° C, 4 min) que, na presença de ácido fosfórico, produziu um substrato bastante acessível à hidrólise, particularmente se comparado ao substrato obtido na mesma condição de pré-tratamento sem a presença de ácido fosfórico (auto-hidrólise). Para estes experimentos, o rendimento máximo produzido em 72 horas de reação foi de 98% para o bagaço impregnado com ácido fosfórico (experimento 5), contra 63% para o bagaço úmido auto-hidrolisado (experimento 1).

Os resultados obtidos para os experimentos realizados na presença de ácido fosfórico evidenciaram que a presença desse catalisador melhorou significativamente a acessibilidade do substrato e que, neste caso, a temperatura e o tempo de residência não influenciam o rendimento de sacarificação enzimática.

Gráfico 10-3: Equivalentes de glucose liberados

Equivalentes de glucose liberados durante a hidrólise enzimática de substratos obtidos sob diferentes condições de pré-tratamento
Obs: (A) Auto-hidrólise. (B) Catalise fosfórica
Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Além disso, a presença de lignina não impediu a ação hidrolítica das enzimas, cujo desempenho foi comprometido apenas pelo acúmulo de fatores de inibição que são naturais ao processo, como o aumento da concentração de glucose no meio de reação. O ponto central (PCF) dos

experimentos realizados com catálise fosfórica também resultou em grande acessibilidade das enzimas ao substrato. Nestes experimentos, obteve-se uma hidrólise de 98,0±1,5% do substrato em relação ao teor de celulose presente em sua composição química.

10.7. CONCLUSÃO

O pré-tratamento a vapor, particularmente na presença de ácido fosfórico, mostrou-se bastante eficiente na separação dos três principais componentes do bagaço de cana, bem como na recuperação de cada um deles em rendimentos praticamente quantitativos. Comparada aos experimentos de auto-hidrólise, a impregnação ácida resultou em um aumento no percentual de recuperação dos carboidratos presentes no bagaço.

O pré-tratamento por explosão a vapor também forneceu substratos de alta susceptibilidade à hidrólise enzimática, tanto nos experimentos de auto-hidrólise quanto nos de catálise fosfórica. Entretanto, os substratos pré-tratados com ácido fosfórico se mostraram mais vantajosos em relação aos produzidos por auto-hidrólise. Assim, a utilização de ácido fosfórico no pré-tratamento propicia a produção de materiais celulósicos de alta acessibilidade, paralelamente aos melhores índices de recuperação dos componentes do bagaço. Estes resultados oferecem grandes perspectivas para a etapa subsequente de fermentação, de modo a sugerir que a catálise fosfórica poderá se revelar como uma alternativa viável para a produção de bioetanol a partir do bagaço de cana.

10.8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da Comunidade Européia (*CaneBioFuel project*, *7th Framework Program for Research and Technological Development*) ao presente projeto de pesquisa, bem como à colaboração da Novozymes Latin America (Araucária, PR) e do Centro de Tecnologia Canavieira (Piracicaba, SP).

10.9. REFERÊNCIAS

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in Bioethanol Processing. Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, 2008, p. 551-573.

BROWNELL, H. H.; SADDLER, J. N. Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis. Biotechnology and Bioengineering, v. 29, 1987. p. 228-235.

CARA, C.; RUIZ, E.; OLIVE, J. M.; SÁEZ, F.; CASTRO, E. Conversion of alive tree biomass sinto fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification. Bioresource Technology, v. 99, 2008, 1869-1876.

CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. Bioresource Technology, v. 98, 2007, p.2415-2457.

CUNHA, C. M.; SILVA, F. T.; Characterization of carbohydrates present in hydrolyzate obtained from sugar cane bagasse pretreated by explosion. In: 6th Brazilian Symposium Chemistry Lignins and other Wood Components, v. VII, São Paulo, 2001. Proceeding…, p. 221-226.

DAWSON, L; BOOPATHY, R. Cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse without enzymatic saccharification. Bioresources, v. 3, 2008, p. 452-460.

FENGEL, D.; WEGENER G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

GALBE, M. e ZACCHI, G. A. Review of the production of ethanol from softwood. Applied Biochemistry and Biotechnology. v.59, 2002, p. 618-628.

GLASSER, W. G.; WRIGHT, R. S. Steam-assisted biomass fractionation. II. Fractionation Behavior of various biomass resources. Biomass and Bioenergy, v. 14, 1997, p. 219-235.

HAMELINCK, C. N.; van HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. Biomass Bioenergy, v. 28, 2005, p. 384-410.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, v. 100, 2009, p. 10-18.

HERNÁNDEZ-SALAS, J. M.; VILLA-RAMÍREZ, M.S.; VELOZ-RENDÓN, J. S.; RIVERA-HERNÁNDEZ, K. N.; GONZÁLEZ-CÉSAR, R. A.; PLASCENCIA-ESPINOSA, M. A.; TREJO-ESTRADA, S. R. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. Bioresource Technology, v. 100, 2009, p. 1238-1245.

LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S. G.; LICHWA, J.; ANTAL JR, M.; LYND, L. R. A Comparison of Liquid Hot Water and Steam Pretreatments of Sugar Cane Bagasse for Bioconversion to Ethanol. Bioresource Technology, v.81, 2002, p. 33-44.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. Journal of Biotechnology, v.56, 1997, p. 1-24.

LIMA, A. O. S.; RODRIGUES, A. L. Sacarificação de resíduos celulósicos com

bactérias recombinantes como estratégia para redução do efeito estufa. Revista de Ciências Ambientais, Canoas, v.1, n.2, p.5-18, 2007.

LOMAX, T. D.; MACKEI, K. L.; MEDER, R.; CROUCHER, M.; BURTON, R. J. Steam explosion of Pinus radiata bark. Journal of Wood Chemistry and Technology, v.14, 1994, p. 539-561.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: Uma abordagem estatística. Química Nova, v.30, n.3, p.577-581, 2007.

MARTÍN, C.; GALBE, M.; WAHLBOM, C.F.; HAHN-HÄGERDAL, B.; JÖNSSON, L. J. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising Saccharamyces cerevisiae. Enzyme and Microbial Technology, v. 31, 2002, p. 274-282.

MARTÍN, C.; MARCET, M.; THOMSEN, A. B. Comparison between wet oxidation and steam explosion as pretreatment methods for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. BioResources, v. 3(3), 2008, p. 670-683.

PITARELO, A.P. Avaliação da Susceptibilidade do Bagaço e da Palha de Cana-de-açúcar à Bioconversão via Pré-tratamento a Vapor e Hidrólise Enzimática. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2007, p.125.

PORTAL ÚNICA - União das Indústrias Canavieiras de São Paulo. Disponível em <http://www.portalunica.com.br/referencia/videos.jsp>. Acesso em: abr. 2010.

RAMOS, L. P.; BREUIL, C.; SANDDLER, J. N. The use of enzyme recycling and the influence of sugar accumulation on cellulose hydrolysis by Trichoderma cellulases. Enzyme and Microbial Technology, v.15, 1993, p.19-25.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials. Química Nova, v. 26, 2003, p.863-871.

RAMOS, L. P.; FONTANA, J. D. Enzymatic saccharification of cellulosic materials. In: Methods in Biotechnology: Environmental Biology: Methods in Protocols, Spencer, J. F. T., Spencer, A. L. R., eds. London: Humana Press, 2004, p. 221-235.

RUIZ, E.; CARA, C.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M.; CASTRO, E. Evaluation of steam explosion pre-treatment for enzymatic hydrolusis of sunflower stalks. Enzyme and Microbial Technology, v. 42, 2008, p. 160-166.

SILVA, F. T. Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995, p. 106.

SÖDERSTRÖM, J.; PILCHER, L.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H2SO4 impregnation for ethanol production. Biomass and Bioenergy, v. 24, 2002, p. 475-486.

SUKUMARAN, R. K.; SINGHANIA, R. R.; MATHEW, G. M.; PANDEY, A. Cellulase production using biomass feed stock and its application in lignocelullose saccharification for bio-ethanol production. Renewable Energy, v.34, 2009, p.421-424.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of Lignicellulosic Materials for Ethanol Production:

a review. Bioresource Technology, v.83, 2002, p. 1-11.
TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. Bioresources, v. 2(3), 2007, p. 472-499.
TAPPI TEST METHODS. Atlanta: TAPPI Press, 1994.
ZHANG, Y. P.; DING, S.; MIELENZ, J. R.; CUI, J. Fractionating Recalcitrant Lignocellulose at Modest Reaction Conditions. Biotechnology and Bioengineering, v. 97, nº 2, 2007, p. 214-223.

11

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Mauricio P. Cantão, Nádia R. C. Fernandes-Machado, Roberta Carolina Pelissari Rizzo-Domingues, Christian G. Alonso & Andréia Cristina Furtado

RESUMO

O etanol pode ser usado como fonte de hidrogênio para células a combustível, com a vantagem de ser combustível renovável com uma grande rede de distribuição. No entanto, não há catalisadores específicos para a reação de reforma do etanol e a ligação química C−C dificulta o uso de catalisadores comerciais, sujeitos à desativação e à produção de subprodutos indesejáveis. Neste trabalho, novos materiais para reforma catalítica de etanol são apresentados, alguns com real possibilidade de uso em reator de reforma. A equação de projeto e as dimensões do reator foram determinadas a partir da análise cinética da reação, para a alimentação de uma célula de 2 kW.

Palavras-chave: células a combustível, reforma de etanol.

11.1. INTRODUÇÃO

Células a combustível têm enorme potencial de aplicação no setor energético, mas dependem da produção do hidrogênio, que deve ser obtido de fontes renováveis, acessíveis e economicamente viáveis[1]. O etanol de cana-de-açúcar atende a todos estes requisitos, com a vantagem adicional de que o Brasil domina a cadeia de produção e comercialização deste produto. O etanol surge, portanto, como principal opção para implantação das células a combustível no cenário energético nacional[2].

Enquanto as moléculas do metano (CH_4) e do metanol (CH_3OH) possuem um átomo de carbono, a molécula do etanol apresenta dois carbonos ligados (H_3C-CH_2OH, ou C_2H_5OH). A ligação ∈C aumenta a complexidade das reações termoquímicas entre o álcool e a água e dá origem a diversos subprodutos[3]. O objetivo deste trabalho é a obtenção de catalisadores específicos à reforma de etanol, com valores adequados de seletividade, durabilidade e produção de hidrogênio. Este capítulo resulta do projeto “Geração de energia a partir de etanol: reformador integrado a célula a combustível”, realizado no Programa Aneel de Pesquisa e Desenvolvimento com apoio da Copel Geração e Transmissão.

11.2. REFORMA DE ETANOL

Os catalisadores para a reforma do etanol são baseados em metais de transição suportados em óxidos metálicos. A literatura mostra que resultados satisfatórios foram obtidos com catalisadores a base de ródio[4-11] cobalto[5, 12-18] níquel[12, 16-27] platina[6, 15, 28, 29] paládio[6, 15, 30] rutênio[6, 31] irídio[17] ouro[32] cobre[16, 33-35]. Apenas a equipe UEM - LACTEC estudou amostras com massa acima de 1 grama, condição mais próxima da operação real de um reator de reforma[3, 33-37].

Em catálise heterogênea, com catalisadores sólidos e reagentes na fase vapor, a eficiência também depende da área superficial do catalisador, que controla o acesso dos reagentes gasosos aos sítios ativos do catalisador. Em geral, os óxidos usados para reforma de etanol apresentam área superficial com algumas dezenas de m^2/g, embora seja possível atingir 100 m^2/g[21, 26, 28, 30], e até 200 m^2/g[27]. O uso de materiais zeolíticos para suporte de metais ativos permite a preparação de catalisadores com área superficial acima de 400 m^2/g, mas apenas recentemente esta abordagem começou a ser utilizada para reforma de etanol[37]. Assim, catalisadores para reforma de etanol, suportados em zeólitas também são apresentados neste trabalho.

A equação 1 expressa a reação de reforma a vapor do etanol. A entalpia da reação de reforma a vapor é $\Delta H° = 174$ kJ/mol, e o valor positivo significa que a reação é endotérmica, ou seja, é necessário fornecer energia para que ela ocorra.

$$C_2H_5OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \qquad (1)$$

A equação 1 expressa a chamada "reação ideal", na qual todas as moléculas de etanol são convertidas a hidrogênio e CO_2. Na prática, reações paralelas podem ocorrer, as principais sendo:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \text{ (desidratação)} \qquad (2)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2 \text{ (desidrogenação)} \qquad (3)$$

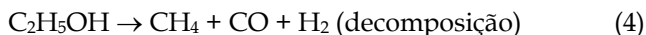
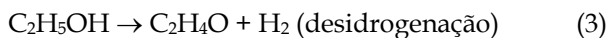
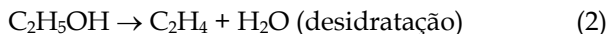
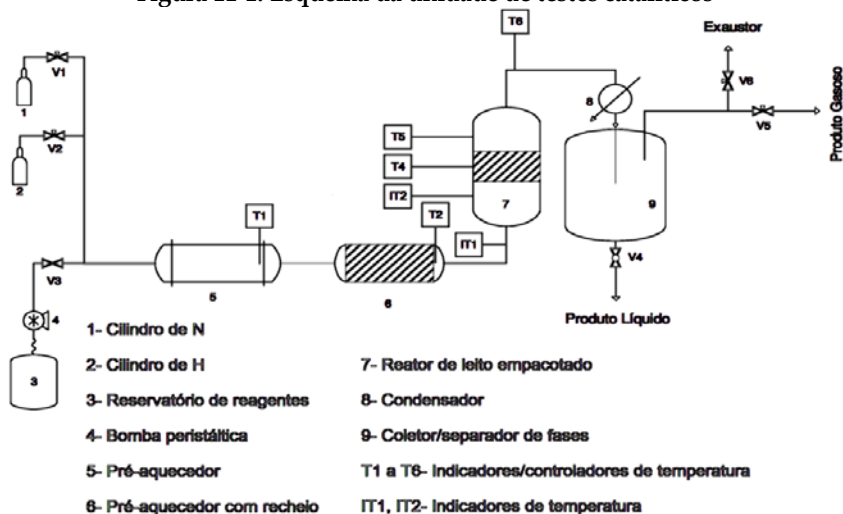
$$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2 \text{ (decomposição)} \qquad (4)$$

Outras reações paralelas são possíveis, dependendo do sistema catalítico. A determinação do mecanismo de reação é feita com base na termodinâmica, a partir da análise dos produtos de reação obtidos em testes catalíticos realizados em unidade reacional. A Figura 11-1 mostra a unidade de testes catalíticos utilizada neste trabalho, com as amostras de catalisadores sendo colocadas no reator de leito empacotado, conforme item 7 da Figura 11-1.

Figura 11-1: Esquema da unidade de testes catalíticos

1- Cilindro de N
2- Cilindro de H
3- Reservatório de reagentes
4- Bomba peristáltica
5- Pré-aquecedor
6- Pré-aquecedor com recheio
7- Reator de leito empacotado
8- Condensador
9- Coletor/separador de fases
T1 a T6- Indicadores/controladores de temperatura
IT1, IT2- Indicadores de temperatura

Fonte: Diagrama elaborado pelos autores.

Os testes catalíticos foram realizados usando o seguinte procedimento geral:

- Ativação do catalisador com fluxo de H_2/N_2 pelo leito empacotado aquecido a 500 °C.
- Vaporização do reagente (água e etanol).
- Fluxo do reagente vaporizado pelo leito de catalisador ativado e aquecido.
- Passagem dos produtos gasosos da reação por cromatógrafo a gás, para análise *in situ*.
- Coleta dos produtos líquidos para análise *ex situ*, por cromatografia.
- Repetição das etapas anteriores para diferentes catalisadores e condições de teste.

A Figura 11-2 mostra fotografia do forno, com o reator de leito empacotado inserido no centro.

Figura 11-2: Forno para aquecimento do reator

Fonte: Imagem elaborada pelos autores

Os testes foram realizados com temperatura de reação entre 300 e 500 °C e com diferentes valores de velocidade espacial horária mássica (WHSV) do reagente no leito catalítico e de razão molar água:etanol. O produto gasoso foi analisado em cromatógrafo a gás Thermo Finnigan modelo Trace GC, em linha com a unidade de teste.

O Gráfico 11-1 mostra um cromatograma típico obtido para a mistura gasosa padrão, enquanto a Tabela 11-1 apresenta a composição da mistura padrão.

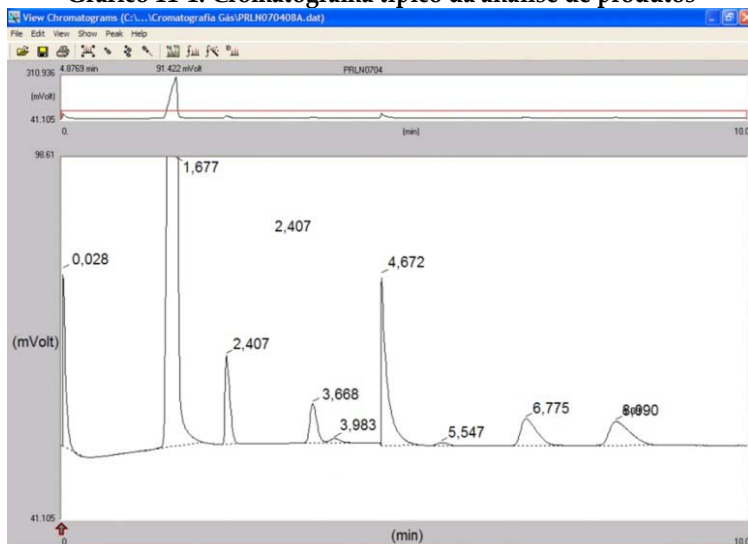
Gráfico 11-1: Cromatograma típico da análise de produtos

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Tabela 11-1: Identificação e teor para os picos do Gráfico 11-1

Tempo (min)	Identificação	% vol
1,677	Hidrogênio (H_2)	63,39
3,668	Metano (CH_4)	6,16
3,983	Monóxido de carbono (CO)	2,55
5,547	Dióxido de carbono (CO_2)	2,59
6,775	Eteno (C_2H_4)	12,61
8,090	Etano (C_2H_6)	12,70

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

A análise dos produtos gasosos foi feita com coluna Porapak N em série com peneira molecular 13X, ambas a 55 °C, gás de arraste argônio a 20 cm^3/min, detector de condutividade térmica a 130 °C e injetor a 120 °C. Os gases relacionados na Tabela 11-1 são os principais produtos da reação termoquímica entre água e etanol.

O produto líquido foi coletado e analisado por cromatografia gasosa em cromatógrafo Varian, modelo GC 3300, equipado com detectores de condutividade térmica e de ionização de chama. Usou-se coluna empacotada Carbowax operando isotermicamente a 100 °C e gás hélio como gás de arraste à vazão de 15 cm^3/min, com detector a 130 °C e injetor a 120 °C. Verificou-se que os principais produtos líquidos da reação são o acetaldeído, o etanol e o éter etílico.

O desempenho dos catalisadores na reforma de etanol foi avaliado por meio da conversão X, seletividade ao produto p, S_p, desativação do catalisador D_{cat} e rendimento da reação de reforma R_r:

$$X = \frac{(F_{etanol}^{entra} - F_{etanol}^{sai})}{F_{etanol}^{entra}} \times 100\% \qquad (5)$$

$$S_p = \frac{F_p^{sai}}{\sum_{\substack{i \neq Etanol \\ i \neq Água}} F_i^{sai}} \times 100\% \qquad (6)$$

$$D_{cat} = \frac{X_{etanol}^{t_1} - X_{etanol}^{t_2}}{X_{etanol}^{t_1}} \times 100\% \qquad (7)$$

$$R_r = \frac{F_{CO_2}^{sai}}{2 \times (F_{etanol}^{entra} - F_{etanol}^{sai})} \times 100\% \qquad (8)$$

Onde Fi é a vazão da substância i que entra ou sai do reator.

A conversão X é a quantidade de etanol consumida no reator, a seletividade Sp é a fração do produto p entre todos os produtos (exceto água e etanol), a desativação D é a queda da conversão entre o tempo $t1$ e o tempo t_2 e o rendimento R_r é a parcela da reação principal (equação 1) entre todas as reações que ocorrem no reator. Como se observa nas equações 5 a 8, o desempenho dos catalisadores é avaliado a partir da composição dos produtos, representada pelas vazões individuais dos compostos produzidos.

11.3. DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES

11.3.1. Sistema Cu/Nb_2O_5

Este sistema é adequado à reforma de metanol[38], mas foi testado com

sucesso na reforma de etanol[33]. Na primeira etapa do desenvolvimento do sistema Cu/Nb_2O_5, o grupo de pesquisa em catálise da UEM determinou o método de preparação do material e a concentração ótima de cobre. Na segunda etapa, foi realizada a introdução de promotores e a alteração do suporte[36, 39]. A preparação do suporte Nb_2O_5 partiu de ácido nióbico (HY-340, fornecido pela CBMM), calcinado a 500 °C, com ou sem lavagem prévia. Os testes catalíticos foram realizados em amostras com massa de 7 g, condição mais próxima da operação de protótipo do reator. A Tabela 11-2 traz a lista dos materiais do sistema Cu/Nb_2O_5 e os métodos de preparação. Para impregnação de dois metais usou-se a impregnação úmida simultânea ou sucessiva.

Tabela 11-2: Catalisadores do sistema Cu/Nb_2O_5 e métodos de preparação

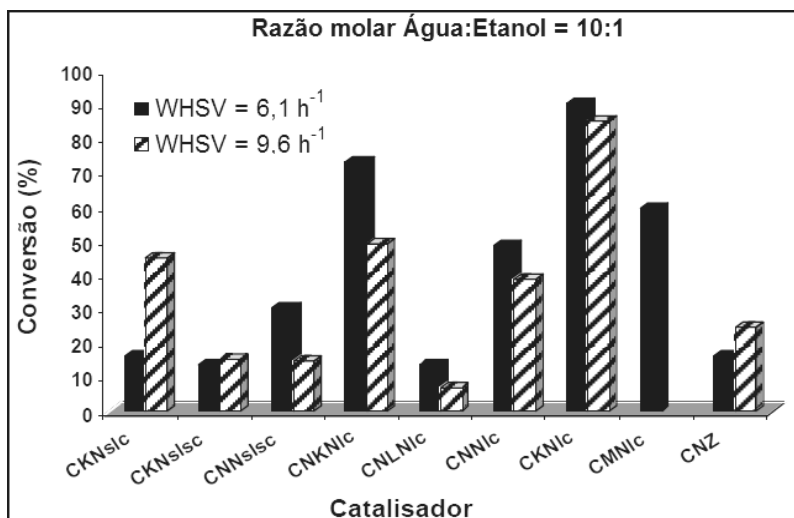
Catalisador	Suporte	Preparação	Nome
Cu/Nb_2O_5	Lavado calcinado	Impregnação úmida	CN
$Cu/MgO/Nb_2O_5$	Lavado calcinado	Impregnação simultânea	CMNlc
$Cu/K_2O/Nb_2O_5$	Lavado calcinado	Impregnação simultânea	CKNlc
$Cu/K_2O/Nb_2O_5$	Sem lavar calcinado	Impregnação simultânea	CKNsl
$Cu/K_2O/Nb_2O_5$	Lavado calcinado	Impregnação sucessiva	CKNsuc
$Cu/K_2O/Nb_2O_5$	Extrudado	Impregnação seca	CKNext
$Cu/K_2O/Nb_2O_5$	Nanoestruturado	Impregnação simultânea	CKNnano
$Cu/K_2O/Nb_2O_5$	Sem tratamento	Impregnação simultânea	CKNst
$Cu/Ni/Nb_2O_5$	Sem tratamento	Impregnação simultânea	CNNst
$Cu/Ni/Nb_2O_5$	Lavado calcinado	Impregnação simultânea	CNNlc
$Cu/Ni/K_2O/Nb_2O_5$	Lavado calcinado	Impregnação simultânea	CNKNlc
$Cu/Ni/La_2O_3/Nb_2O_5$	Lavado calcinado	Impregnação simultânea	CNLNlc
$Cu/Nb_2O_5/Al_2O_3$	Lavado calcinado	Mistura mecânica	CNA

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Três suportes com maior área superficial foram testados: Nb_2O_5 nanoestruturado, Nb_2O_5 extrudado fornecido pela CBMM e ácido nióbico sem tratamento. Misturas de La_2O_3 e Al_2O_3 com Nb_2O_5 também foram usadas como suporte. Verificou-se que o processo de impregnação reduz a área superficial, obtendo-se materiais com áreas entre 11 m^2/g (CMN) e 114 m^2/g (CKN nanoestruturado).

Uma vez que a acidez do Nb_2O_5 favorece ao aparecimento de reações paralelas catalisadas por ácido, foram introduzidos óxidos de potássio e magnésio. Por outro lado a dificuldade de quebra da ligação C−C do etanol também favorece a formação de subprodutos e a deposição de coque que, por sua vez, promove a desativação do catalisador. Para facilitar a quebra da ligação C−C introduziu-se o níquel, normalmente usado para este fim[34].

Os catalisadores foram submetidos a processo de seleção baseado na conversão do etanol, e o melhor catalisador do sistema Cu/Nb_2O_5 foi avaliado do ponto de vista da cinética da reação. Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 300 °C com diferentes razões molares água:etanol (3:1, 5:1 e 10:1). Os resultados estão no Gráfico 11-2 e no Gráfico 11-3. A conversão do etanol, apresentada no Gráfico 11-2, mostra claramente que o catalisador CKNlc é o melhor, para os dois valores de velocidade espacial horária mássica avaliados.

Gráfico 11-2: Conversão do etanol em função do catalisador

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Verifica-se que, dos aditivos adicionados ao sistema Cu/Nb_2O_5, apenas o óxido de potássio foi efetivo na melhora do desempenho do catalisador e, por isso, fez-se um esforço maior no desenvolvimento deste material, combinando-se diferentes rotas de preparação de suporte e de impregnação de catalisador.

O Gráfico 11-3 mostra a conversão obtida para catalisadores CKN com diferentes métodos de preparação do suporte. A impregnação sucessiva piora o desempenho do catalisador, mesmo comportamento observado para os suportes com maior área superficial. No entanto, não é possível afirmar que a área superficial tem efeito negativo, pois os catalisadores CKNnano e CKNext constituem avanço recente na pesquisa e precisam ser

testados com diferentes concentrações de cobre. A Tabela 11-3 sumariza os resultados para o catalisador CKNlc, escolhido para o estudo cinético.

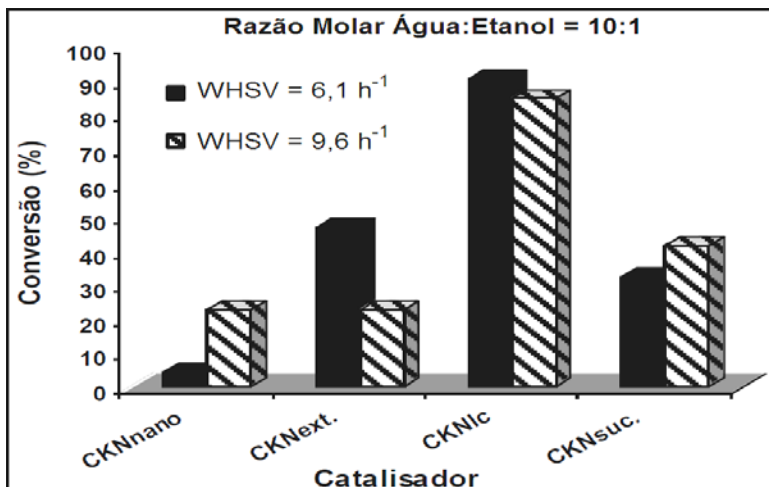
Gráfico 11-3: Conversão para catalisadores CKN

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Tabela 11-3: Conversão e produção de H_2 para CKNlc

WHSV (h^{-1})	H_2O:EtOH	Conversão *X* (%)	Produção de H_2 (mL/s)
	3:1	72,1	1,50
6,1	5:1	92,9	1,40
	10:1	90,6	0,50
	3:1	74,0	0,44
9,6	5:1	80,1	0,07
	10:1	85,0	0,05

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Nota-se que o excesso de água dificulta a formação de coque e favorece a conversão do etanol; além disso, o desempenho cai com a velocidade espacial devido ao menor tempo de contato do reagente com os sítios catalíticos. A produção de hidrogênio (1,4 mL/s, para X = 92,9%), multiplicada pelo poder calorífico superior do gás (PCS = 3,54 kWh/m^3) e dividida pela massa da amostra (7 g), resulta na produção de energia de 2,6 W/g_{cat}.

Para alimentação de uma célula a combustível de 1 kW e 60% de eficiência, o reator de reforma deveria conter aproximadamente 700 g de

catalisador, o que significa que o sistema reator/célula teria tamanho adequado ao uso em campo.

11.3.2. Sistema Cu-Pd-Ru/Me_xO_y

A partir do desempenho do sistema Cu/Nb_2O_5, decidiu-se testar a combinação de cobre com outros metais ativos em diferentes suportes. A Tabela 11-4 resume a composição dos catalisadores do sistema Cu-Pd-Ru/Me_xO_y.

Tabela 11-4: Catalisadores do sistema Cu-Pd-Ru/MexOy

Catalisador	Componentes ativos (%massa)			Nome
	Cu	Pd	Ru	
Nb_2O_5	5			CN
	5	1		PCN
	5		1	RCN
	5	0,5	0,5	PRCN
		1		PN
			1	RN
		0,5	0,5	PRN
CeO_2		0,5	0,5	PRCe
La_2O_3		0,5	0,5	PRL
TiO_2		0,5	0,5	PRT
CeO_2-Nb_2O_5		0,5	0,5	PRCeN
CeO_2-La_2O_3		0,5	0,5	PRCeL
CeO_2-TiO_2		0,5	0,5	PRCeT
La_2O_3-Nb_2O_5		0,5	0,5	PRLN
La_2O_3-TiO_2		0,5	0,5	PRLT
Nb_2O_5-TiO_2		0,5	0,5	PRNT

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

Os testes catalíticos foram feitos em amostras com massa de 7 g e o processo de seleção do catalisador envolveu três etapas[3, 39]:

- Escolha da fase ativa: diversas combinações de cobre, paládio e rutênio, suportado sobre Nb_2O_5.
- Escolha do suporte: fase ativa escolhida impregnada em óxidos puros e em misturas iguais de dois óxidos.
- Temperatura: teste do catalisador selecionado na etapa anterior nas temperaturas de 300, 375 e 450 °C.

O Gráfico 11-4 mostra o resumo dos resultados referentes aos

catalisadores Pd-Ru/Nb_2O_5–Me_xO_y. Os catalisadores PRCeN, PRLN e PRNT apresentaram boa produção de hidrogênio. O catalisador PRNT foi escolhido para avaliação do efeito da temperatura, Gráfico 11-5.

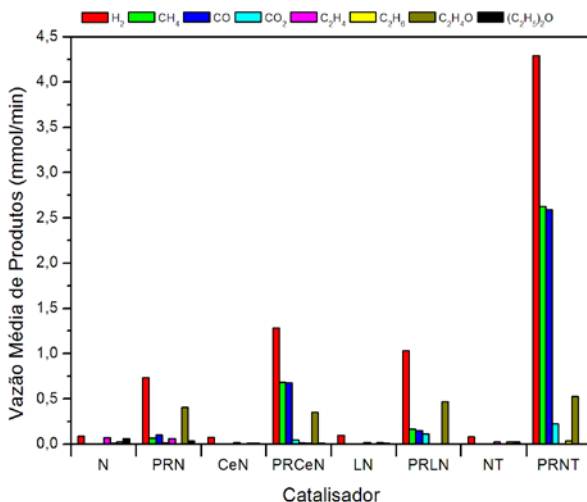
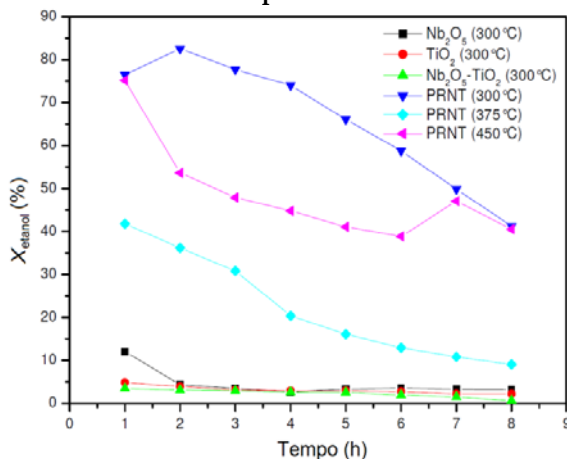
Gráfico 11-4: Vazão de produtos em função do catalisador

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Gráfico 11-5: Conversão do catalisador PRNT, em temperatura

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

O efeito da temperatura sobre o catalisador PRNT não é linear e a

conversão do catalisador PRNT cai a partir da segunda hora de teste. Este comportamento foi observado em quase todos os materiais testados pela equipe na reforma de etanol. O Gráfico 11-6 e o Gráfico 11-7 mostram a seletividade a produtos do catalisador PRNT a 300 °C e a 450 °C.

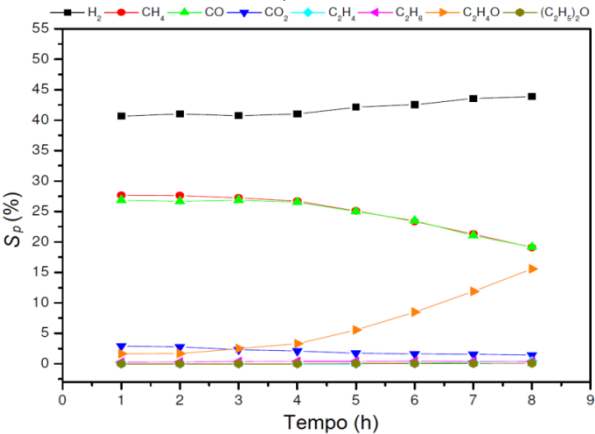
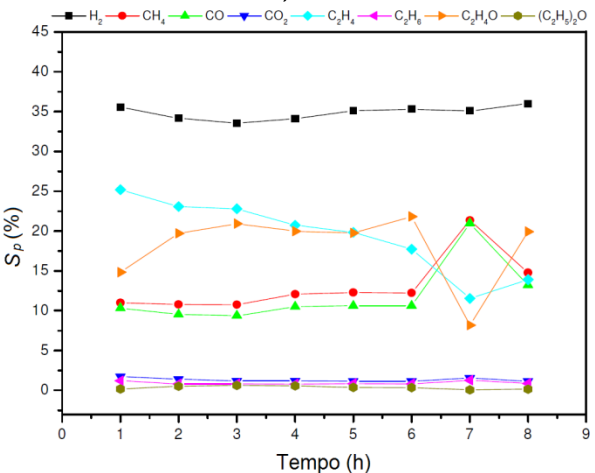
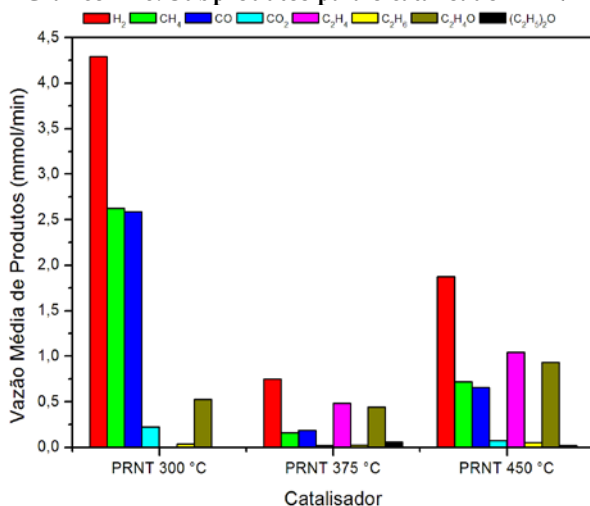
Gráfico 11-6: Seletividade a produtos do catalisador PRNT, a 300° C

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Gráfico 11-7: Seletividade a produtos do catalisador PRNT, a 450° C

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

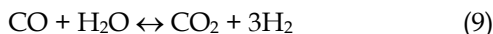
A 300 °C o catalisador PRNT apresenta grande produção de CH_4 e CO

associada à decomposição de etanol (equação 4). A partir da quarta hora de teste, a produção de C_2H_4O indica desidrogenação do etanol (equação 3), provavelmente relacionada à desativação do catalisador. A reação de reforma (equação 1) também ocorre, embora a grande produção de hidrogênio indicada no Gráfico 11-4 seja causada pela reação de desidrogenação. O comportamento do catalisador PRNT a 450 °C é menos regular. A reação de desidrogenação (produção de C_2H_4O) está presente desde o início do teste com maior peso que a decomposição do etanol (produção de CH_4 e de CO). No entanto, a produção de hidrogênio é menor, pois a reação de desidratação (equação 2) consome boa parte do etanol convertido no reator.

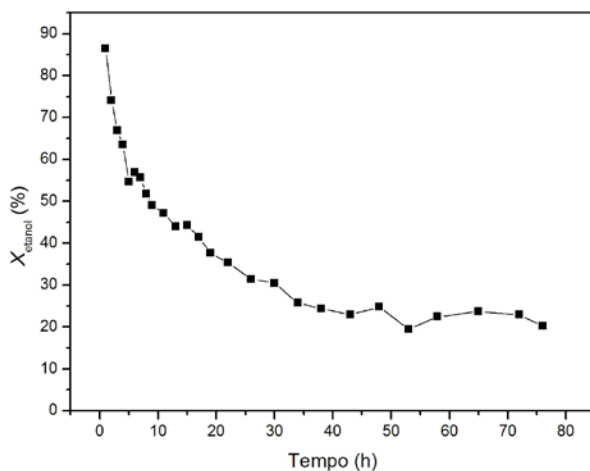
O efeito da temperatura sobre a produção de hidrogênio e outros subprodutos é mostrado no Gráfico 11-8.

Gráfico 11-8: Subprodutos para o catalisador PRNT

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

A 300 °C o catalisador promove as reações de desidrogenação e decomposição de etanol, ambas resultando em produção de hidrogênio. A produção de CO_2 pode ser associada à reforma a vapor (equação 1) e à reação de deslocamento água-gás (equação 9):

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2 \qquad (9)$$

Com o aumento da temperatura cresce também a importância da reação de desidratação do etanol (equação 2), associada à produção de C_2H_4 a 375

e a 450 °C. A durabilidade do catalisador é dada pela estabilidade à desativação catalítica e esta, por sua vez, é definida pela queda da conversão. O teste de longa duração, realizado apenas para o catalisador PRLN[39], é mostrado no Gráfico 11-9. A desativação do catalisador PRLN ocorre nas primeiras 40 horas e a conversão estabiliza em torno de 20%. Comportamento semelhante é esperado para todos os catalisadores do sistema.

Gráfico 11-9: Teste de longa duração para o catalisador PRLN

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

11.3.3. Sistema Ni-Cu/Me_xO_y

Embora o níquel tenha tido pouco efeito sobre o sistema Cu/Nb_2O_5, procurou-se verificar o efeito deste metal em outros suportes[41]. Os testes catalíticos foram realizados em amostras com massa de 2,5 g, a 400 °C, razão molar água:etanol de 10:1 e velocidade espacial igual a 26 h^{-1}. Os resultados obtidos para os catalisadores Ni-Cu/Me_xO_y estão na Tabela 11-5.

A conversão do etanol, mostrada no Gráfico 11-10, indica que o catalisador NCZ sofre forte desativação, enquanto os demais catalisadores sofrem pouca ou nenhuma desativação no período do teste, claro avanço em relação aos sistemas anteriores, uma vez que a desativação é mais pronunciada no início do teste catalítico. Destaca-se neste sistema o catalisador Ni-Cu/$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ (NCCZ), com a maior conversão média (43%) e estabilidade no período de teste.

Tabela 11-5: Catalisadores do sistema Ni-Cu/Me_xO_y

Suporte	Cu (%)	Ni (%)	Área (m^2/g)	Nome
Nb_2O_5	0,9	11,2	32,0	NCN
α-Al_2O_3	1,0	7,8	39,2	NCA
ZnO	0,6	9,6	6,4	NCZ
$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$	1,1	13,8	54,2	NCCZ

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

O Gráfico 11-11 apresenta os produtos de reação para o catalisador NCCZ. A produção de hidrogênio para o catalisador NCCZ é maior que 60% e se deve principalmente à reação de reforma (equação 1), uma vez que este catalisador apresentou maior teor de CO_2 nos subprodutos. O teor de CO maior que o de CH_4 indica que além da decomposição do etanol (equação 4) deve ocorrer a reforma parcial, conforme equação 10:

$$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2 \qquad (10)$$

A produção de hidrogênio durante o teste foi de 0,153 g/h, o que significa que a alimentação de célula de 1 kW com eficiência de 60% poderia ser feita com 690 g de catalisador.

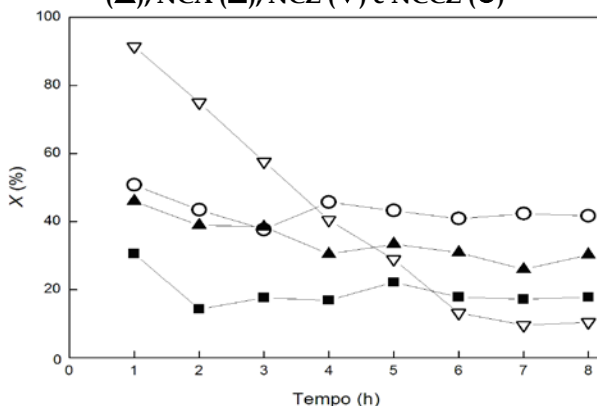
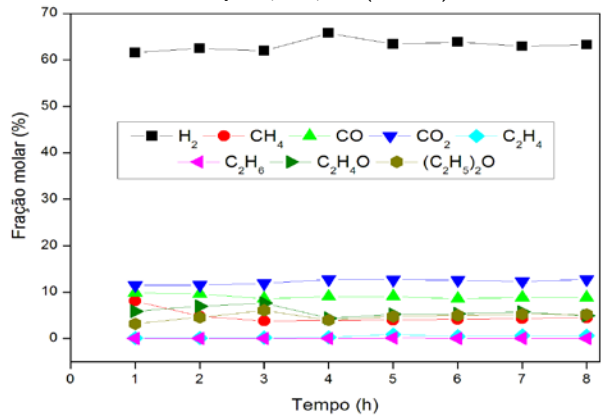
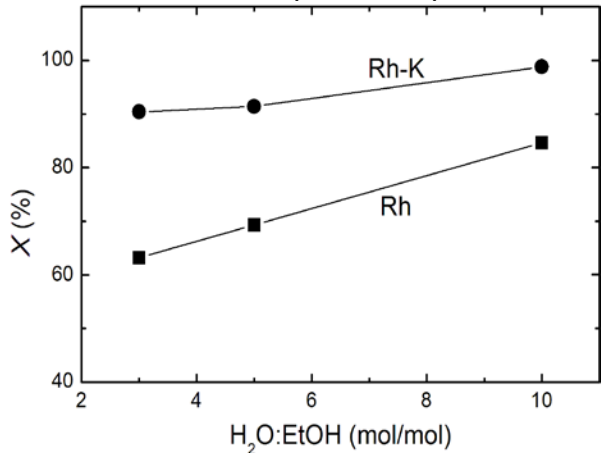
Gráfico 11-10: Conversão para os catalisadores NCN (▲), NCA (■), NCZ (▽) e NCCZ (○)

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Gráfico 11-11: Produtos de reação para o catalisador Ni-Cu/$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ (NCCZ)

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

11.3.4. Sistema Rh/NaY

A grande área superficial das zeólitas permite maior acesso do reagente aos sítios catalíticos e melhor desempenho na reação de reforma. Usou-se ródio como metal ativo, potássio como aditivo e a zeólita NaY como suporte. Os testes catalíticos foram realizados em amostras com massa de 7 g de Rh/NaY e Rh-K/NaY na temperatura de 300 °C.

Gráfico 11-12: Conversão do etanol para os catalisadores Rh/NaY e Rh-K/NaY

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

A área superficial inicial da zeólita caiu de 647 para 472 m^2/g após a impregnação de ródio e para 440 m^2/g com a impregnação simultânea de ródio e potássio. Ainda assim, a área superficial obtida é bem maior que o valor de 114 m^2/g, obtido para o Cu-K/Nb_2O_5 nanoestruturado. O Gráfico 11-12 mostra a conversão medida para este sistema[41].

Os suportes zeolíticos são promissores, pois o primeiro teste demonstrou que conversão de etanol próxima de 100% é possível. Novas amostras deste material estão sendo produzidas no Lactec, visando à otimização do catalisador e a compreensão do efeito da área superficial sobre o desempenho na reforma do etanol.

11.4. CINÉTICA DO CATALISADOR CKN

11.4.1. Estudo Cinético

O estudo cinético visa à determinação do mecanismo de reação, incluindo a identificação de todas as reações entre água, etanol e produtos intermediários e a determinação da velocidade de reação, necessária ao projeto do reator.

O estudo cinético foi realizado para o catalisador CKNlc, entre 300 e 500 °C, em amostras de catalisador com massa de 3,5 g e velocidade espacial entre 8 e 32 h^{-1}.

Os testes do estudo cinético são semelhantes aos testes catalíticos de reforma, com a análise da composição dos produtos líquidos e gasosos resultantes da reação entre água e etanol. Porém, com os reagentes (água e etanol) foram inseridos os gases H_2, CO_2 e CO, principais produtos de reação, em diferentes proporções. O gás inerte N_2 foi introduzido como diluente dos reagentes.

Foram identificados os mesmos produtos de reação dos sistemas Cu-Pd-Ru/Me_xO_y (Gráfico 11-4) e Ni-Cu/Me_xO_y (Gráfico 11-11): H_2, CH_4, CO, CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_4O e $(C_2H_5)_2O$. Os produtos indicam que ocorrem as reações de reforma de etanol (1), desidratação do etanol (2), desidrogenação do etanol (3), decomposição do etanol (4), deslocamento água-gás (9) e reforma parcial do etanol (10), além das seguintes reações:

$C_2H_4O \rightarrow CO + CH_4$ (decomposição do acetaldeído) (11)

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (reforma do metano) (12)

$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$ (desidratação: etanol a éter) (13)

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (deslocamento reverso água-gás) (14)

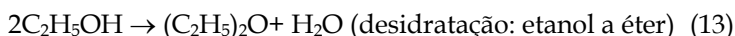
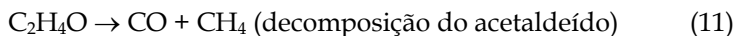
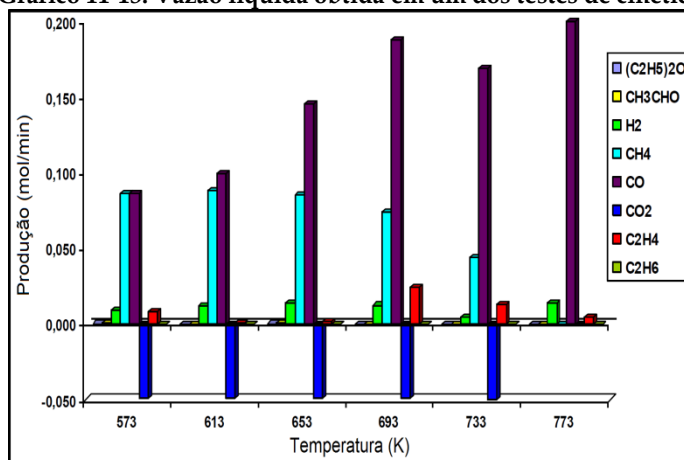
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ (hidrogenação do eteno) (15)

O Gráfico 11-13 mostra resultado típico do estudo de cinética: a vazão líquida dos reagentes e dos produtos obtidos em determinada condição. Nota-se que há consumo do CO_2, associado à reação reversa do deslocamento água-gás (16).

Gráfico 11-13: Vazão líquida obtida em um dos testes de cinética

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Com base nos resultados obtidos, o mecanismo de reação entre água e etanol sobre o catalisador CKNlc é descrito pelas seguintes reações[38]:

- Desidratação do etanol a eteno (equação 2)
- Desidrogenação do etanol (equação 3)
- Decomposição do etanol (equação 4)
- Deslocamento água-gás (equação 9)
- Decomposição do acetaldeído (equação 11)
- Reforma do metano (equação 12)
- Desidratação do etanol a éter (equação 13)
- Deslocamento reverso água-gás (equação 14)

A velocidade de reação é definida pela taxa de consumo dos reagentes ou pela taxa de produção dos produtos para a reação de reforma (equação 1). A equação da velocidade parte da proporção entre as taxas de desaparecimento/formação das espécies estequiométricas, dadas pela expressão[42]:

$$r \equiv -\frac{d[C_2H_5OH]}{dt} = -\frac{d[H_2O]}{3dt} = \frac{d[CO_2]}{2dt} = \frac{d[H_2]}{6dt} \qquad (16)$$

Assumindo que a reação na superfície seja a etapa limitante e usando-se os dados cinéticos para ajuste das equações das etapas da reação global[38], a velocidade de reação (em mol/s.g$_{cat}$) é dada por:

$$r = 1{,}086 \times C_{\text{etanol}}^{1{,}0351} \times C_{água}^{0{,}0234} \times \left(1 + 10C_{CO_2}\right)^{0{,}0358} \qquad (17)$$

11.4.2. Projeto do Reator de Reforma

Usou-se modelo de reator catalítico de leito empacotado (*packed bed reactor*) – PBR, essencialmente igual ao reator de teste usado no desenvolvimento dos catalisadores de reforma de etanol (Figura 11-1). A equação de projeto do reator PBR é dada por:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{Xmáx} \frac{dX}{r} \qquad (18)$$

onde W é a massa do catalisador em gramas, F_{A0} é a vazão molar do reagente na entrada no reator em mol/s^{-1}, X é a conversão percentual do etanol e r é a velocidade de reação em mol/s^{-1}.g^{-1} (equação 17). Uma vez que a reação entre a água e o etanol se dá ao longo do reator e adotando a hipótese de reator isotérmico e sem variação de pressão, as concentrações dependem da conversão, como se segue:

$$C_{\text{Etanol}} = C_{\text{Etanol}}^{0} \frac{1 - X}{1 + 0{,}364X} \qquad (19)$$

$$C_{\text{Água}} = C_{\text{Etanol}}^{0} \frac{10 - 3X}{1 + 0{,}364X} \qquad (20)$$

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{Etanol}}^{0} \frac{2X}{1 + 0{,}364X} \qquad (21)$$

$$C_{H_2} = C^0_{Etanol} \frac{6X}{1+0,364X} \qquad (22)$$

A solução da equação 18 depende das concentrações (equações 19 a 22) e da vazão molar dos reagentes F_{A0}, determinada a partir da demanda da célula a combustível. Adotando-se potência de 2 kW, eficiência de 60% e PCS_{H2} = 39,41 kWh/kg, o consumo da célula será de $1,1631 \times 10^{-2}$ mol_{H2}/s. Como a reação de reforma (equação 1) estabelece que 1 mol de etanol produz 6 moles de hidrogênio e usando-se conversão máxima de 0,6 e seletividade de 80%, a vazão de etanol é $4,0386 \times 10^{-3}$ mol_{EtOH}/s. Adotando a razão molar água:etanol igual a 10:1, chega-se a $F_{A0} = 4,4424 \times 10^{-2}$ mol/s.

A solução da equação 18 com a vazão e as concentrações acima e com $X_{máx}$ = 0,6 indica que serão necessários 198 g de catalisador CKNlc para alimentação da célula de 2 kW. Com a porosidade medida para este catalisador e usando reator com diâmetro de 2,54 cm, o comprimento do leito catalítico será de 55 cm e o comprimento total do reator será de 85 cm, com 15 cm de inerte em cada extremidade.

A vazão do reagente também é usada para determinar a energia consumida para aquecimento e vaporização dos reagentes, por meio da combustão de etanol, e o balanço de energia entre o vaporizador de reagentes e os trocadores de calor. O cálculo destes valores completa o projeto teórico do reator de reforma a vapor de etanol.

11.5. CONCLUSÃO

A reforma de etanol a hidrogênio para uso energético tem grande potencial de uso no Brasil, mas demanda novos catalisadores seletivos e estáveis. Novos materiais foram preparados e testados em quantidade próxima à aplicação real, com resultados promissores.

Os resultados são promissores, mas indicam que a reforma de etanol ainda demandará esforço de pesquisa, principalmente no desenvolvimento de reator autônomo.

11.6. REFERÊNCIAS

[1] HOTZA, D.; COSTA, J. C. D. da. **Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, 4915-5935, 2008.

[2] VÁRIOS AUTORES, **Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil** (versão beta, março de 2005), coordenação: Ministério de Minas e Energia [Online]. Disponível em <www.mme.gov.br>. Acesso em 2009.

[3] ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; SANTOS, O. A. A.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Reactions over Cu/Nb_2O_5 catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 3333-3341, 2009.

[4] FRENI, S. **Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells**, *Journal of Power Sources*, vol. 94, 14-19, 2001.

[5] CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. **Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell**, *Journal of Power Sources*, vol. 102, 198-204, 2001.

[6] LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 43, 345-354, 2003.

[7] WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHMIDT, L. D. **Steam reforming and water–gas shift of ethanol on Rh and Rh–Ce catalysts in a catalytic wall reactor**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 276 155-162, 2004.

[8] VESSELLI, E.; COMELLI, G.; ROSEI, R.; FRENI, S.; FRUSTERI, F.; CAVALLARO, S. **Ethanol auto-thermal reforming on rhodium catalysts and initial steps simulation on single crystals under UHV conditions**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 281, 139-147, 2005.

[9] HSIAO, W.-I.; LIN, Y.-S.; CHEN, Y.-C.; LEE, C.-S. **The effect of the morphology of nanocrystalline CeO_2 on ethanol reforming**, *Chemical Physics Letters*, vol. 441, 294-299, 2007.

[10] DIAGNE, C.; IDRISS, H.; PEARSON, K.; GARCÍA, M. A. G.; KIENNEMANN, A. **Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO_2 for the oxidation of CO to CO_2**, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, 617-622, 2004.

[11] DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. **Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming**, *Science*, vol. 303, 993-007, 2004.

[12] FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. **Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts**, *Catalysis Communications*, vol. 4, 259-268, 2003.

[13] KADDOURI, A.; MAZZOCCHIA, C. **A study of the influence of the synthesis**

conditions upon the catalytic properties of Co/SiO_2 or Co/Al_2O_3 catalysts used for ethanol steam reforming, *Catalysis Communications*, vol. 5, 339-345, 2004.

[14] LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; FIERRO, J.-L. G. **Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol**, *Journal of Catalysis*, vol. 222, 470-480, 2004.

[15] MATTOS, L. V; NORONHA, F. B. **The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol**, *Journal of Power Sources*, vol. 152 50-59, 2005.

[16] BENITO, M.; SANZ, J. L.; ISABEL, R.; PADILLA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. **Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production**, *Journal of Power Sources*, vol. 151, 11-17, 2005.

[17] ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. **Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, 2367-2373, 2007.

[18] TORRES, J. A.; LLORCA, J.; CASANOVAS, A.; DOMÍNGUEZ, M.; SALVADÓ, J.; MONTANÉ, D. **Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La_2O_3-Al_2O_3, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts**, *Journal of Power Sources*, vol. 169, 158-166, 2007.

[19] FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. **Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H_2 production for MCFC**, *Journal of Power Sources*, vol. 108, 53-57, 2002.

[20] COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. **Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al_2O_3 catalyst**, *Chemical Engineering Journal*, vol. 98, 61-68, 2004.

[21] SONG, S.; AKANDE, A. J.; IDEM, R. O.; MAHINPEY, N. **Inter-relationship between preparation methods, nickel loading characteristics and performance in the reforming of crude ethanol over Ni/Al_2O_3 catalysts: A neural network approach**, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, vol. 20, 261-271, 2007.

[22] FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. **Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC**, *Journal of Power Sources*, vol. 132, 139-144, 2004.

[23] FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BLASI, O. Di; BONURA, G.; CAVALLARO, S. **Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 270, 1-7, 2004b.

[24] FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. **Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO_2 Ni supported catalysts**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, 2193-2199, 2006.

[25] SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. **Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell**

application, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, 1075-1081, 2004.
[26] LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts**, *Journal of Power Sources*, vol. 130, 30-37, 2004a.
[27] SÁNCHEZ, M. C. S.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. **Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al_2O_3 (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, 1462-1471, 2007.
[28] MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. **Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts**, *Journal of Power Sources*, vol. 145, 10-15, 2005.
[29] MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. **Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO_2 catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism**, *Journal of Catalysis*, vol. 233, 453-463, 2005.
[30] GOULA, M. A.; KONTOU, S. K.; TSIAKARAS, E. **Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al_2O_3 catalyst**, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, 135-144, 2004.
[31] LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, 419-427, 2004.
[32] SHENG, -Y.; BOWMAKER; G. A.; IDRISS, H. **The Reactions of Ethanol over Au/CeO_2**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 261, 171-181, 2004.
[33] FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SCHMAL, M.; CANTÃO, M. P.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; VALGAS, L.; CALSAVARA, V.; TAKAHASHI, F.; ALMEIDA, A. A.; MELO, F. R.; ZSCHORNACK, M. A.; BESSANI, A. N.; RODRIGUES, R. M. O. **Hydrogen Generation from Bioethanol Reforming: Bench-Scale Unit Performance with Cu/Nb_2O_5 Catalyst**, *Hydrogen and Fuel Cells Conference and Trade Show*, Vancouver, Canada, 2003.
[34] FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; NASCIMENTO, M. C.; CANTÃO, M. P.; DOMINGUES, R. C. R.; ALONSO, C. G.; BESSANI, A. N.; CAVENAGHI, A. D.; WAUKE, F. T.; FREITAS, N. M. **Produção de Hidrogênio em uma Unidade de Bancada de Reforma de Etanol**, *EletroEvolução*, vol. 41, 46-52, 2005.
[35] DOMINGUES, R. C. R.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; CANTÃO, M. **Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol**, *Acta Scientiarum. Technology*, vol. 29, 1-7, 2007.
[36] DOMINGUES, R. C. R. **Avaliação de Catalisadores e da Cinética da Reação de Produção de Hidrogênio a Partir de Reações entre Etanol e Água**, *Tese de Doutorado*, Depto. de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007.
[37] SKROBOT, F. C. C.; DOMINGUES, R. C. R.; MACHADO, N. R. C. F.; CANTÃO, M. **Novel zeolite-supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming**, *Journal of Power Sources*, vol. 183, 713-716, 2008.
[38] FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Estudo da Interação de Cobre com os**

Suportes ZnO, TiO_2 e Nb_2O_5 e Efeitos Sobre a Reforma do Metanol, *Tese de Doutorado*, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.

[39] RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Avaliação da Produção de Hidrogênio por Reforma de Etanol com Catalisadores Cu/Nb_2O_5,** in: *Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise*, vol. 2, 678-682, 2001.

[40] ALONSO, C. G. **Catalisadores para Produção de Hidrogênio a partir de Reações entre Etanol e Vapor d'Água**, *Tese de Doutorado*, Depto. de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2008.

[41] FURTADO, A. C.; ALONSO, C. A.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 7189-7196, 2009.

[42] CHORKENDORFF, I. e NIEMANTSVERDRIET, N. J. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**, 2nd edition, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

IV

ENERGIA EÓLICA

12

ATLAS EÓLICO DO ESTADO DO PARANÁ: REVISÃO DOS RESULTADOS DE 1999 COM MEDIÇÕES ADICIONAIS E MODELAGEM DE MESOESCALA

Dario Jackson Schultz, Marcelo Lima de Souza, Sérgio Moreira da Anunciação, Odilon Antônio Camargo do Amarante, Fabiano de Jesus Lima da Silva, Emerson Parecy, Luiz Alberto Jorge Procopiak & Roger Paul Dorweiler

RESUMO

O Mapa Eólico do Estado do Paraná, publicado em 1999, foi elaborado a partir dos dados do Projeto Ventar, que incluiu uma campanha de monitoramento da velocidade do vento através de 25 estações de medição e modelos de conservação de massa. Este mapa eólico foi atualizado empregando uma nova metodologia envolvendo torres de 50 e 100 metros de altura com sensores calibrados e modelos de relevo de alta resolução, bem como modelos de mesoescala. Neste capítulo é analisada a experiência com as novas técnicas de modelamento e os resultados são comparados com os de 1999.

Palavras-chave: mapa eólico, mesoescala, potencial eólico, atlas eólico.

12.1. INTRODUÇÃO

O Mapa Eólico do Estado do Paraná foi publicado em 1999, como resultado de uma campanha de monitoramento da velocidade de vento que empregou 25 estações de medição de vento de custo reduzido e modelos computacionais de conservação de massa georreferenciados. Este mapa eólico foi pioneiro nesta abordagem do recurso eólico no país e a metodologia foi apresentada na revista *DEWI Magazin,* de agosto de 1999. Foram elaborados diversos outros mapas de outros estados utilizando a mesma tecnologia.

A partir de 2003, foi realizada uma nova campanha de medições de ventos, através de um projeto de pesquisa e desenvolvimento envolvendo a Copel, o LACTEC e a Camargo Schubert, na qual foram empregadas torres treliçadas estaiadas de 50 e 100 metros de altura, com sensores novos e calibrados, instaladas nas áreas mais propícias identificadas no mapa de 1999 e no Atlas Eólico Nacional de 2001, entre outras fontes. Com o processamento em modelos de mesoescala destes novos dados de vento e de modelos mais detalhados de relevo do Estado do Paraná, foi elaborado um novo mapa eólico.

12.2. NOVA METODOLOGIA

A nova metodologia de mapeamento eólico foi desenvolvida considerando-se os seguintes aspectos:

- Utilização de uma rede de torres de medição de vento de alta qualidade de 50 e 100 metros de altura equipadas com anemômetros calibrados (segundo o padrão MEASNET) de diversos tipos e fabricantes instalados a duas ou três alturas do solo, conforme as recomendações da Agência Internacional de Energia (IEA) e da Comissão Internacional de Eletrotécnica (IEC);
- Adoção de um plano de qualidade para otimizar a taxa de recuperação de dados das estações de medição;
- Mapeamento eólico preliminar com modelos de mesoescala para definir a localização mais apropriada das estações de medição;
- Validação das medições de velocidade de vento e correlação com as medições de longo termo obtidas através dos ajustes climatológicos dos dados de reanálise do NCEP/NCAR;
- Emprego de modelos de relevo de alta resolução e de modelos de

mesoescala para o detalhamento do recurso eólico, uma vez que muitas das áreas com ventos mais fortes estão situadas em regiões de relevo complexo;

- Identificação das áreas mais promissoras, estimativa do potencial eólico total do Estado do Paraná e comparação com os resultados de 1999.

12.3. MODELAGEM NUMÉRICA

Na campanha de 1999 foram utilizados 25 estações de medição de vento em estruturas simplificadas, torres de comunicação existentes ou postes de concreto com extensão em tubo de alumínio atingindo alturas de 18 a 20 metros. Considerando-se que o potencial eólico estava referenciado a 50 metros de altura do solo, foram empregadas ferramentas matemáticas para a extrapolação dos dados de vento, o que acarretou algumas imprecisões ou incertezas.

Na nova campanha, iniciada em 2003, foram empregadas nove torres treliçadas estaiadas de 50 e 100 metros de altura, equipadas com sensores calibrados segundo os padrões da MEASNET, instaladas nas regiões mais promissoras identificadas na primeira versão do mapa eólico. Para a avaliação do desempenho foram utilizados sensores e registradores de dados de diversos tipos e fabricantes.

12.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DOS MAPAS EÓLICOS

O Mapa Eólico do Paraná do Projeto Ventar de 1999 foi baseado nos dados de velocidade de vento de 25 estações simples de medição, nos dados de terreno e no relevo de cartas topográficas e de uso do solo simplificadas, com resolução superficial de 2 km x 2 km, e em simulações numéricas de camada limite de ventos com modelos de conservação de massa *WindMap*.

O novo mapeamento eólico baseou-se também nas medições das 25 torres do Projeto Ventar e em mais nove novas torres de medição que foram instaladas e que operaram principalmente no período de 2003 a 2006. Todos os dados de vento foram validados e foi verificada a correlação com longas séries históricas dos dados de reanálise do Projeto de Reanálise NCEP/NCAR, que cobrem um longo período (1976-2006) com quatro leituras diárias (a cada 6 horas). Os dados validados foram utilizados para ajustar os desvios dos valores calculados pelo modelo *MesoMap* para cada local das estações de medição. O banco de dados topográficos foi obtido da

NASA/SRTM - *Shuttle Radar Topography Mission* com uma resolução original de cerca de 90 m x 90 m.

As figuras a seguir apresentam os equipamentos que foram utilizados na pesquisa.

Figura 12-1: Anemômetro Calibrado de Copo

Figura 12-3: Anemômetro Calibrado Sônico

Figura 12-4: Registrador de Dados

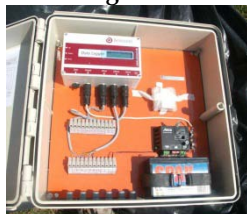



Figura 12-2: Instalação de uma torre de 100 m.

O modelo de rugosidade foi desenvolvido a partir de imagens de satélite, de mapas de cobertura do solo e de inspeções em campo dos tipos de terrenos. A resolução final dos modelos de terreno ficou em 100 m x 100 m. As simulações do *MesoMap* foram feitas utilizando-se uma resolução de

mesoescala de 3,6 km, interpolada para a resolução de 100 metros dos modelos de terreno.

A Figura 12-5, a Figura 12-6 e a Figura 12-7 mostram as imagens do satélite Landsat e os modelos de terreno empregados.

Figura 12-5: Modelo Digital de Relevo do Paraná

Figura 12-6: Imagem do satélite LANDSAT

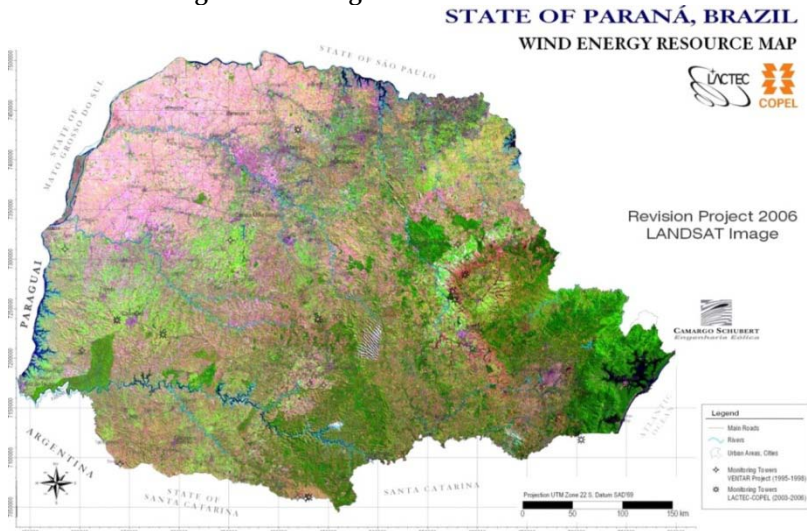



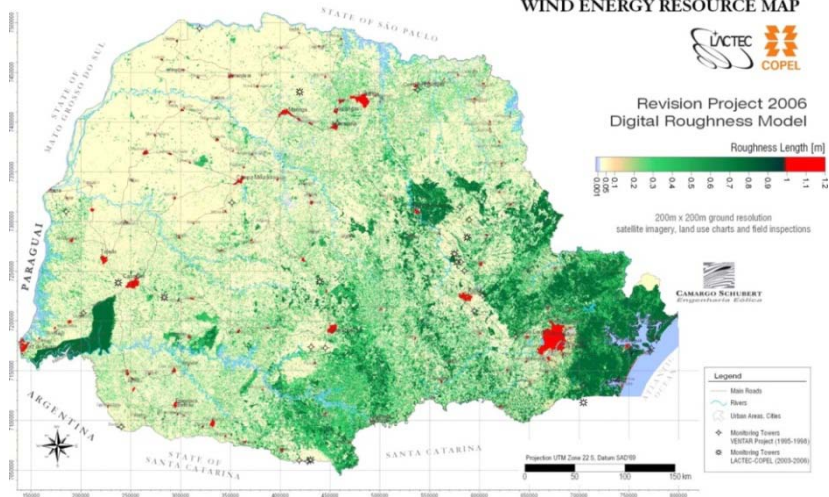
Figura 12-7: Modelo Digital de Rugosidade e Uso do Solo

Os mapas eólicos são apresentados na Figura 12-8 e na Figura 12-9 e pode-se observar a resolução bem mais alta do mapa atualizado e a relativa congruência entre eles, apesar de o mapa atualizado apresentar novas áreas com potencial eólico promissor.

Figura 12-8: Mapa Eólico do Paraná: Projeto Ventar-1999

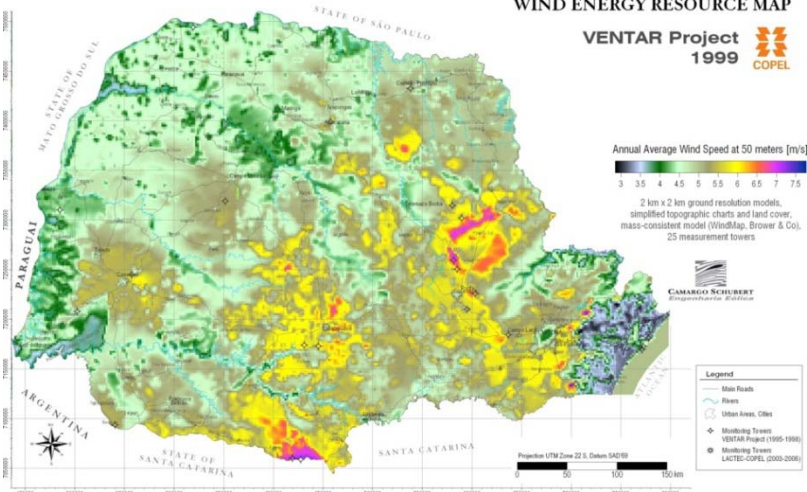



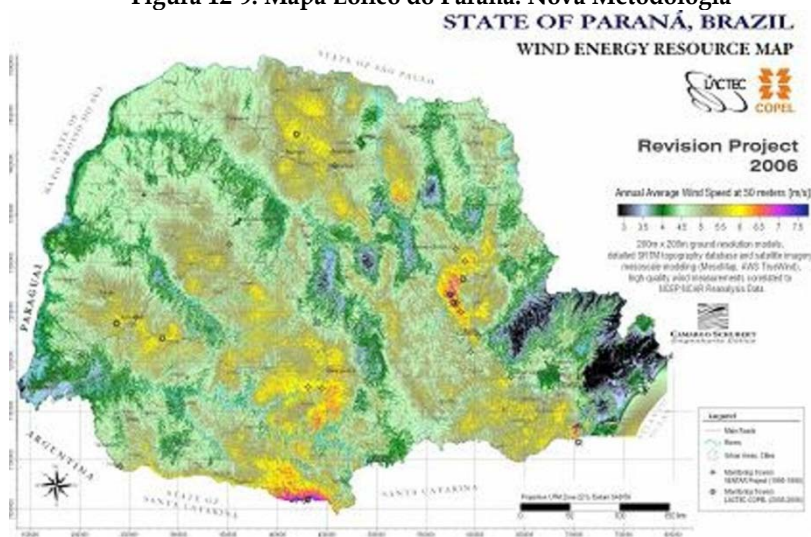
Figura 12-9: Mapa Eólico do Paraná: Nova Metodologia

A Tabela 12-1 apresenta a comparação do potencial eólico para a geração de energia elétrica estimada a partir dos dois mapas.

Tabela 12-1: Comparação do Potencial Eólico dos Mapas: Integração Acumulada da Geração Anual

Velocidade media anual do vento (m/s)	ÁREA (km²)		POTENCIA INSTALÁVEL (MW)		GERAÇÃO DE ENERGIA ANUAL (GWh)	
	1999	2007	1999	2007	1999	2007
≥ 6.0	5560	4033	11120	8066	21460	16792
≥ 6.5	1370	852	2740	1704	5760	4110
≥ 7.0	64	156	128	312	310	847

Fonte: Tabela elaborada pelos autores.

O modelo de mesoescala resultou em uma visão mais apurada do recurso eólico. A nova metodologia revelou grandes extensões de áreas com velocidades de vento médias anuais iguais ou superiores a 7 m/s a 50 metros de altura, áreas essas que comportariam usinas eólicas com potência instalada de cerca de 312 MW (cerca de 847 GWh/ano). Esses dados são

muito superiores aos estimados a partir do mapa eólico de 1999: 128 MW (cerca de 310 GWh/ano). Foi considerada a velocidade média anual dos ventos de 7 m/s, a 50 metros de altura, como a mínima necessária para se iniciar os estudos de viabilidade de usinas eólicas.

12.5. CONCLUSÃO

A nova metodologia envolvendo medições de vento de alta qualidade, melhores dados de terreno de resolução mais alta (topografia e rugosidade/uso do solo) e simulações com modelos de mesoescala resultam em um detalhamento do recurso eólico muito mais preciso. As simulações resultaram um perfil muito mais detalhado do potencial eólico do Estado do Paraná. Em comparação com o primeiro mapa, com resolução de 2 km x 2 km, a nova grade de dados, com resolução de 100 m x 100 m, representa uma melhora de 200 vezes no plano horizontal. Nas áreas de terreno de relevo complexo, as simulações com modelos de mesoescala resultaram um mapeamento eólico muito mais preciso que o anterior, o que pode ser comprovado através das medições locais.

O novo mapeamento apresentou novas áreas promissoras ao norte e ao oeste do Estado, bem como áreas mais extensas com velocidades de vento superiores a 7,0 m/s a 50 metros de altura. Como consequência disso, a potência instalável atingiu 312 MW (847 GWh/ano). Já para 100 metros de altura, a potência instalável seria de 3375 MW, que corresponderia a uma geração anual de energia de 9386 GWh/ano.

Por outro lado, entretanto, algumas áreas tiveram seu potencial reduzido, principalmente nas regiões de relevo complexo localizados nos cumes das montanhas mais altas e nos campos elevados com pastagens naturais. A experiência com terrenos de relevo complexo mostrou que os métodos tradicionais de mapeamento eólico tendem a indicar velocidades de vento mais altas no topo das colinas, como consequência da lei de conservação de massa. Neste caso, contudo, o modelo *MesoMap* indicou velocidades de vento mais elevadas logo abaixo e à jusante dos topos das colinas, o que pode ser comprovado através das medições.

Todos estes resultados foram consolidados no Atlas Eólico do Estado do Paraná, publicado pela Copel, e o novo mapa eólico do Estado poderá atrair novos investidores e empreendedores de projetos eólicos, com a indicação das melhores áreas, pois as medições de melhor qualidade podem reduzir as incertezas nas análises preliminares de geração de energia.

12.6. REFERÊNCIAS

AMARANTE, O. A. C. DO, SCHULTZ, D. J., **"Wind Energy Resource Map of the State of Paraná"**, Brazil. Dewi Magazin, Alemanha, n.15, p. 70-75, Aug. 1999.

DO AMARANTE, O. A. C., BROWER, M., ZACK, J., **Atlas do Potencial Eólico Brasileiro.** MME / ELETROBRAS / CEPEL, 2001.

IEA - International Energy Agency: **Recommended Practices for Wind Turbine Testing and Evaluation, Part 11 Wind Speed Measurement and Use of Cup Anemometry, 1.** Edition 1999

MEASNET - Network of European Measuring Institutes: **Cup Anemometer Calibration Procedure**, 1. Ed. 1997

NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center: **NCEP Reanalysis Data**, Boulder, Colorado, USA. Disponível em <http://www.cdc. noaa.gov>

V

POLÍTICAS PÚBLICAS

13

ESTRATÉGIAS DE INVESTIMENTO PARA O MERCADO DE ENERGIA ELÉTRICA SUL-AMERICANO

Annemarlen Gehrke Castagna & Markus Blesl

RESUMO

Neste capítulo serão analisadas diferentes estratégias de investimento para o mercado de eletricidade em longo prazo, com um modelo de sistema *The Integrated MARKAL – EFOM System – TIMES* regionalizado. O modelo contempla os 10 países participantes da *Comisión de Integración Energética Regional - CIER*, com seus respectivos parques geradores e linhas de transmissão, demanda dividida em setores, potenciais de uso de fontes de energias renováveis, interligações de gás e energia elétrica e possibilidades de interligações dentro e entre os países. Como resultados obtêm-se, entre outros dados, a futura capacidade instalada, a geração de acordo com energia utilizada, bem como os investimentos necessários para ampliar o sistema elétrico em diferentes cenários, como, por exemplo, mantendo o nível de emissões de gases de efeito estufa estável ou usando, no mínimo, 75% da geração de eletricidade através de energias renováveis.

Palavras-chave: planejamento sistemas elétricos, modelos de sistemas, energias renováveis, integração energética na América do Sul.

13.1. INTRODUÇÃO

A matriz energética sul-americana, mais especificamente de energia elétrica, é baseada na hidroeletricidade, devido às características geográficas e à presença de grandes rios no continente. Depois da hidroeletricidade, tem-se a geração térmica, com forte destaque para os países da Argentina e Venezuela (CIER, 2008). Na América do Sul em geral, e especialmente no Brasil como um dos promissores países em desenvolvimento, combina-se crescimento econômico e populacional com um consequente e rápido crescimento na demanda de energia elétrica. Esta demanda só poderá ser atendida com a construção de novas usinas, com a utilização dos potenciais renováveis ainda existentes e com a expansão das linhas de transmissão. A expansão do fornecimento em todas as regiões, com sistema de geração e transmissão confiável, é o maior desafio para o Brasil e para a América do Sul. Caberá aos investidores das empresas decidirem se será mantida a característica comum desses países de gerar a maior parte da demanda de energia com recursos renováveis. Há muito potencial para uso de energias renováveis, mas, com exceção da hidroeletricidade e, talvez, da biomassa, a utilização de energia eólica e solar ainda é praticamente restrita a projetos pilotos.

Os países da América do Sul possuem várias características em comum, dentre estas, todos passaram por reformas nos mercados de energia elétrica nos anos 90, todos tem expectativa de aumento populacional e um consequente crescimento na demanda de energia elétrica – variando de um percentual de 2 até 6% ao ano – dependendo do país. Para atender a este mercado e tentar diminuir as diferenças sociais (p. ex., nem toda a população tem acesso a rede elétrica), são necessários investimentos tanto na geração quanto nas redes de transmissão, dentro dos países e entre eles.

Os fatores de destaque na expansão do sistema, além do crescimento já citado são:

- a demanda e a oferta são diferentemente alocadas. No Brasil, por exemplo, a maioria do potencial hidroelétrico ainda disponível está na região Norte (aproximadamente 40%), enquanto que os maiores centros consumidores (industrial/residencial) estão nas regiões Sudeste e Sul;
- ainda existem poucas interligações entre os países, devido, em parte, a restrições políticas do passado;

- devido a suas características físicas (extensas áreas e grandes rios), em geral, na América do Sul há grande potencial hidroelétrico disponível, pois o continente apresenta um grande potencial para energias renováveis; porém, com exceção da hidroeletricidade já citada, as outras fontes ainda são pouco exploradas. As raras aplicações existentes consistem de projetos pilotos em áreas remotas e com investimentos estrangeiros;
- em relação ao fornecimento de gás natural, a Venezuela, a Bolívia e a Argentina têm as maiores reservas; entretanto, sua capacidade de exportação é limitada pela falta de gasodutos.

13.1.1. Desafios

Modelos de sistema de energia podem simular ou otimizar os sistemas. Sistemas reais são normalmente muito complicados para ser perfeitamente representados em um modelo e, consequentemente, muitas simplificações têm que ser feitas. Estas simplificações, incertezas e possíveis erros relativos a parâmetros, condutas caóticas da natureza e fenômenos imprevistos, entre outras coisas, tendem a dar resultados não confiáveis do modelo. Assim, deve-se ter um bom entendimento do modelo e dos dados usados na modelagem antes de empregar-se os resultados. Muitas vezes, o ganho de experiência e o conhecimento adquirido na construção de um modelo, bem como as questões que aparecem durante a modelagem do processo, são mais valiosas que os resultados produzidos pelo próprio modelo.

Modelos geralmente são úteis quando se analisa sistemas com grande quantidade de dados, pois, através deles, vários encadeamentos e efeitos podem ser matematicamente descritos e os dados podem ser processados e facilmente atualizados. Modelos podem, por exemplo, ajudar a entender a correlação entre diferentes parâmetros e revelar relações que de outra maneira ficariam desconhecidas.

No planejamento de sistemas de energia são representadas várias metas, muitas vezes contraditórias entre si, como a minimização de custos e emissão de gases de efeito estufa, enquanto se assegura a confiabilidade do suprimento de energia. A complexidade do planejamento dos sistemas energéticos, aliada a fortes e profundas consequências negativas de decisões desfavoráveis, tem motivado o desenvolvimento de vários modelos de sistemas de energia.

13.1.2. Metodologia

O modelo de otimização utilizado neste trabalho chama-se TIMES, proveniente de *The Integrated MARKAL-EFOM System*, ou seja, Sistema Integrado MARKAL-EFOM, e trata-se de um recente desenvolvimento do "framework" MARKAL criado pelo *Energy Technology System Analysis Programme* - ETSAP, da *International Energy Agency* - IEA. O TIMES é um modelo gerador para sistemas de energia locais, nacionais ou multirregionais que utiliza uma rica base de tecnologias e permite estimar como será a dinâmica energética em longo prazo e em um horizonte de tempo flexível. Pode ser aplicado para análise do setor energético como um todo ou apenas para detalhar um único setor (por exemplo, setor elétrico ou de transmissão de calor). A estimação da demanda final (como, por exemplo, a distância viajada por veículos, iluminação residencial, calor consumido na indústria de papel, etc.) é definida pelo usuário para cada região. Adicionalmente, define-se a energia disponível para cada um dos setores e as características das tecnologias disponíveis futuramente, assim como as fontes atuais e futuras de fornecimento de energia primária e seus potenciais. Usando estes dados como entradas, o modelo TIMES, de otimização linear, encontra a solução de mínimo custo sob determinadas restrições como o nível de emissões anual ou cumulativo. Isto pressupõe previsão perfeita e fontes de dados paramétricos.

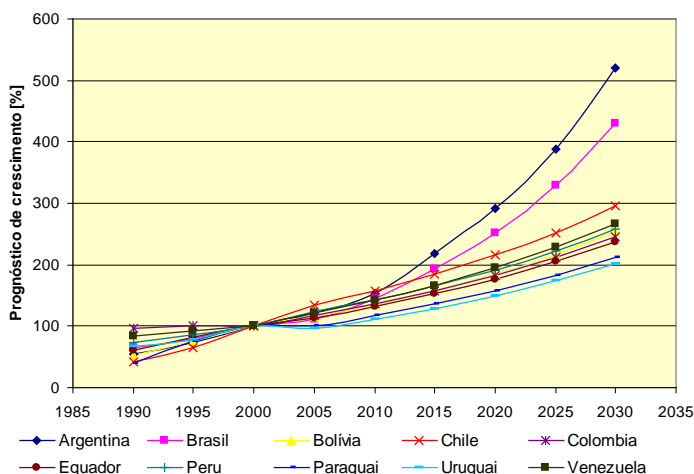
A divisão de tempo no modelo TIMES é flexível e o horizonte de tempo pode ser dividido em um número ilimitado de períodos de duração diferentes. A citar, um ano pode ser dividido em um número arbitrário de parcelas de tempo de até três níveis hierárquicos. Através da capacidade de ligação inter-regional, modelos multirregionais podem ser desenvolvidos, por exemplo, para a análise da futura necessidade da capacidade de transmissão bem como o efeito do comércio de certificados de emissão de carbono. Processos de depreciação (*vintaged*) permitem variação de vários atributos dependendo do ano de investimento e da duração do processo. Nesse cenário, os custos de investimento de novas usinas eólicas podem ser diminuídos a cada período, ou a operação fixa e os custos de manutenção de usinas existentes podem evoluir através da necessidade crescente de manutenção com o envelhecimento da usina. Além disso, os custos atribuídos podem variar em dependência do ano do modelo. Esta característica pode ser usada para refletir o aumento nos custos fixos de operação e manutenção através do aumento do custo de trabalho.

No TIMES, o tempo de vida econômico e técnico de um processo pode

ser definido separadamente, incluindo os tempos de amortização. O investimento de um projeto grande (como, por exemplo, usinas elétricas) é dividido igualmente pelo tempo de construção e os custos para cada parte do investimento são analisados pelo tempo de vida econômico da tecnologia. O investimento de projetos com curto tempo de construção toma parte no incremento anual durante o período. A demanda útil de energia pode ser especificada pelo usuário ou determinada pelo modelo baseado com base em curvas elásticas de demanda.

O modelo multirregional desenvolvido para a América do Sul considera os 10 países participantes da CIER e foi chamado de TIMES – ESA (*TIMES – Electricity South America*).

Para este caso, a parte da demanda do setor elétrico foi decomposta em cinco setores (industrial, residencial, transporte, comercial e agropecuário) e em seis segmentos de tempo (inverno dia/noite, verão dia/noite e intermediário dia/noite). O consumo contempla os valores de demanda para cada país, porém, para os segmentos de tempo foram considerados valores padrões para toda América do Sul. Para projeção da demanda de crescimento, foram considerados os valores mostrados no Gráfico 13-1. Para o consumo de gás considerou-se um crescimento médio de 3,4% ao ano.

Gráfico 13-1: Prognóstico de crescimento no consumo de energia elétrica na América do Sul (% - ano Base 2000)

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

O setor de geração, bem como suas respectivas tecnologias e combustíveis empregados na geração, foi detalhado por país. Além disso, o modelo considera as respectivas opções de investimento englobando a disponibilidade sazonal das usinas hidroelétricas e térmicas. Também foi representado detalhadamente o potencial para uso de energias renováveis: eólica, geotérmica, biomassa, biogás e hidroeletricidade.

Adicionalmente, modelou-se especificamente para o caso do Brasil o potencial hidroelétrico na Amazônia e o potencial eólico no Nordeste considerando-se o custo de investimento em linhas de transmissão. Este tratamento diferenciado foi dado pelo fato de aproximadamente 40% do potencial hidroelétrico remanescente estar localizado na região amazônica. De acordo com o Atlas Eólico Brasileiro, também 40% do potencial eólico brasileiro encontra-se na região Nordeste do país. Deve-se ressaltar que os principais centros consumidores estão nas regiões Sul e Sudeste, localizadas até 3000 km de distância dos possíveis parques geradores.

Para o caso da Argentina foram adicionados ao modelo, separadamente, os potencias eólico e geotérmico da Patagônia, e para o Chile foi modelado o potencial eólico (*offshore*) no Sul e fotovoltaico no Norte do país.

O modelo TIMES-ESA contempla ainda a representação da rede de intercâmbio de eletricidade e gás entre os países envolvidos e calcula também a quantidade de gases de efeito estufa e poluentes (NOx, SOx e particulados) emitidos na geração de eletricidade.

O horizonte de tempo representado é entre os anos de 1990 até 2030, divididos em períodos de cinco anos. Porém, as usinas construídas em períodos anteriores são consideradas, bem como seu tempo de vida esperado. Para o cálculo de novas capacidades a serem instaladas, TIMES considera que usinas obsoletas sejam desconectadas do sistema.

A modelagem de produção hidroelétrica foi resolvida com a introdução de estocagem sazonal adicionalmente à estocagem diária.

13.2. RESULTADOS ALCANÇADOS

Os resultados alcançados com o modelo TIMES-ESA dão uma idéia de como será composto o parque gerador de energia elétrica futuramente, na América do Sul, de acordo com três cenários analisados e assim definidos:

(1) REF (Referencial) – considera-se a capacidade instalada atual, com fatores de disponibilidade e prognose de crescimento de consumo

diferenciados para cada país, bem como seus respectivos potenciais para geração utilizando energias renováveis. A quantidade disponível de combustíveis fósseis utilizados para geração de energia elétrica, como carvão e exploração de gás natural, também são representados no modelo.

Como não há previsão de construção de uma série de usinas nucleares, este tipo de tecnologia teve sua utilização limitada no modelo em 2.5 GW a cada 5 anos para os outros países, sendo que para o Brasil considerou-se somente a construção já planejada da usina de Angra dos Reis III.

(2) CO_2 - Manutenção do nível de gases de feito estufa no nível do ano 2010, calculado no caso referencial.

(3) REN (Renováveis) – geração de energia elétrica utilizando o mínimo de 75% de energias renováveis.

Os resultados obtidos pelo modelo podem ser observados e comparados no Gráfico 13-2 e no Gráfico 13-3, considerando-se a geração, a capacidade instalada total por tipo de fonte empregada. O estudo apresenta também o nível de emissões de gases de efeito estufa no Gráfico 13-4 e, finalmente, o Gráfico 13-5 dá uma idéia dos investimentos necessários para construção de novas usinas, por país, para os três casos considerados neste capítulo.

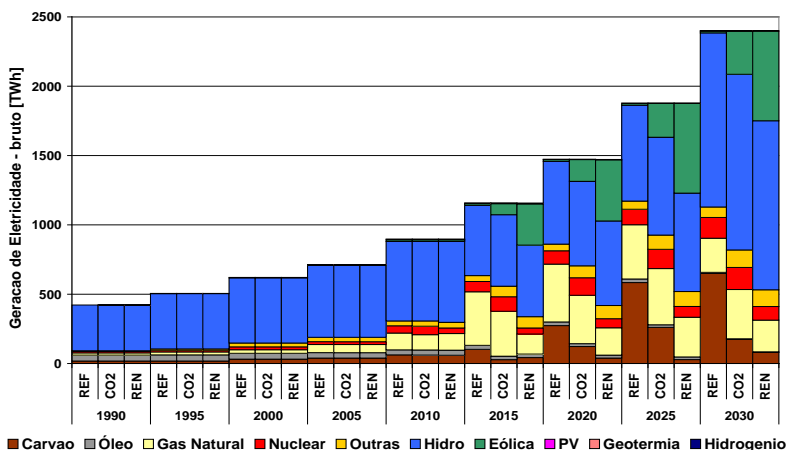
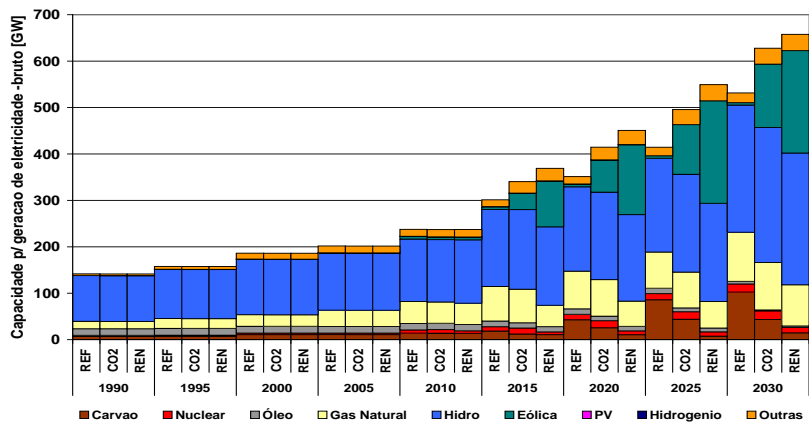
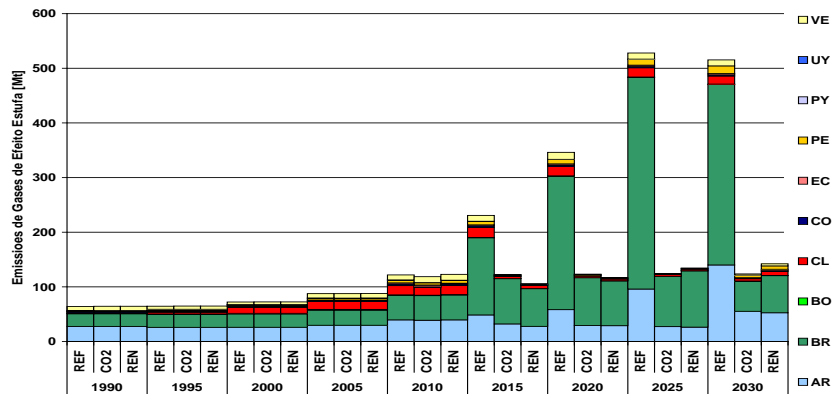
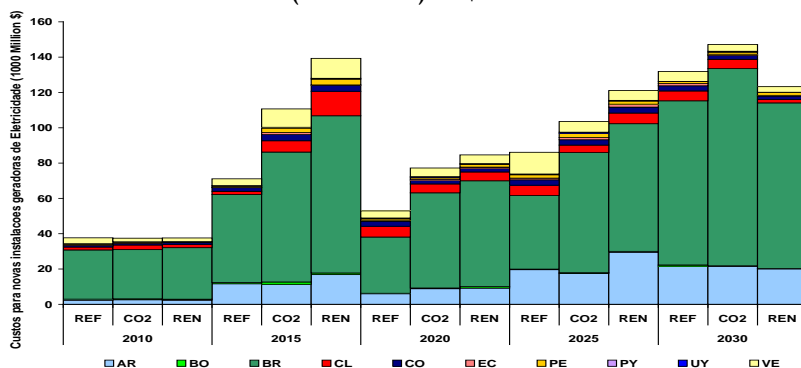
Gráfico 13-2: Geração de Energia Elétrica para a América do Sul, por fonte [TWh]

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Gráfico 13-3: Capacidade instalada para Geração de Energia Elétrica, por fonte [MW]

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

No Gráfico 13-2 e no Gráfico 13-3 também pode-se observar a tendência no crescimento da geração através de combustíveis fósseis no caso referencial. A geração através do gás natural não aumenta mais porque o modelo considera as reservas à disposição até 2008.

Gráfico 13-4: Emissões de gases de efeito estufa por país [Mt]

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

Limitando-se a emissão de gases ou exigindo-se que a matriz produza mais energia com base renovável, observa-se aumento significativo de energia eólica. Como esse tipo de energia é de baixa disponibilidade, isto é, depende do regime dos ventos, para esses casos o modelo prevê que o parque gerador tenha uma capacidade construída maior que no caso referencial. Do Gráfico 13-4 e do Gráfico 13-5 podemos concluir que todos os países sul-americanos necessitam de grandes investimentos para atender a demanda crescente, especialmente se houver uma política que priorize as energias renováveis. Pode-se perceber que nestes dois gráficos o Brasil está em destaque como grande investidor e como potencial emissor de gases de efeito estufa, caso a estratégia de investimento escolhida não esteja preocupada com esta questão.

Gráfico 13-5: Previsão de custos para construção de novas usinas na América do Sul (2010 a 2030) US$ bilhões

Fonte: Gráfico elaborado pelos autores.

13.3. CONCLUSÃO

De acordo com os gráficos apresentados e demais análises feitas pelo modelo desenvolvido para a América do Sul, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- No caso referencial, as emissões de gases de efeito estufa seriam quadruplicadas entre 2005 e 2030.
- Seriam necessários investimentos cumulativos da ordem US$ 380 bilhões no setor elétrico para assegurar segurança no fornecimento de energia elétrica na América do Sul.
- Para manter o nível de emissões de 2010, tais investimentos seriam

40% maiores do que no caso referencial, apenas no período 2010-2020.

- Deve haver um significativo crescimento no consumo de gás natural em todos os países; porém, é necessário também investir em capacidade de transmissão de gás para poder atender essa demanda.

O modelo TIMES ainda não havia sido aplicado para o caso da América do Sul e os resultados obtidos são satisfatórios, seguindo tendências apontadas pela IEA, por exemplo. Com maior detalhamento dos processos tanto na geração quanto na demanda, bem como a qualidade da entrada de dados, será possível obter resultados mais precisos no futuro.

Há também a possibilidade de análise de novos cenários dirigidos a interesses de órgãos dos governos ou de agências ligadas ao setor elétrico.

13.4. REFERÊNCIAS

ANDE - Administración Nacional de Electricidad del Paraguay. Disponível em: <www.ande.gov.py>. Acesso em [2009].

ANNEL –Agência Nacional de Energia Elétrica : BIG – Banco de Informações da Geração – disponível em www.aneel.gov.br

BUILLE, D.; DUBROVSKY, H. et al. **Developing countries & Global climate change – Electric Options in Argentina**. Prepared for the Pew Center on Climate Change. May 2000.

CIER - Comisión de Integración Energética Regional. Disponível em: <www.cier.org.uy>. Acesso em [2009]

CNE - Comisión Nacional de Energia (Chile): disponível em <www.cne.cl>. Acesso em [2009].

ENRE - Ente Nacional Regulador de Electricidad da Argentina - disponível em <www.enre.gov.ar>. Acesso em [2009].

IEA - **International Energy Agency, Energy Outlook 2004**, Chapter 7: Brazil, pp. 141-179; 200-224.

GAMS Users Guide. GAMS Development Corporation, 1998.

GELLER, H., SCHAEFFER, R., SZKLO, A., TOLMASQUIM, M. Policies for Advancing energy efficiency and renewable energy use in Brazil. Energy Policy 32 (2004) pp. 1437-1450.

GTZ - Deutsche Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit – **Producing Electricity from Renewable Energy Sources: Energy Sector Framework in 15 Countries in Asia, Africa and Latin America.**

LOULOU, R.; REMME, U.; LEHTILA, A.; GOLDSTEIN, G. Documentation for the **TIMES Model, Part I, II, III**. April 2005; / Energy Technology Systems Analysis Programme.

Manual VEDA (Versatile Data Analysis) Version 4.3.8. KanORS Inc / HALOA Inc, Montreal, Canada, October 2003.

MENERGIA - Ministerio de Energía y Minas del Ecuador. Disponível em: <www.menergia.gov.ec>. Acesso em [2009].

MINEM - Ministerio de Energía y Minas. Perú. Disponível em <www.minem.gob.pe>. Acesso em [2009].

MINMINAS - Ministerio de Minas y Energía de Colombia. Disponível em: <www.minminas.gov.co>. Acesso em [2009].

MME - Ministério de Minas e Energia do Brasil. **Atlas do Potencial Eólico Brasileiro**, 2007.

______ **Balanço Energético Nacional**, 2008.

OLADE - Organización Latinoamericana de Energía. Disponível em: <www.olade.org.ec>. Acesso em [2009].

ONS - Operador Nacional do Sistema. Disponível em: <www.ons.gov.br>. Acesso em [2009].

OPSIS - Oficina de Operación de Sistemas Interconectados de Venezuela. Disponível em: <www.opsis.org.ve>. Acesso em [2009].

REMME, U., FAHL, U., BLESL, M.. **Future role of renewable energy in Germany against the background of climate change mitigation and liberalization**. 2004. International Energy Workshop, Paris.

SCHÄFFER, R., LOGAN, J., et al. **Developing countries & Global climate change – Electric Options in Brazil**. Prepared for the Pew Center on Climate Change. May 2000.

Secretaria de Energía Eléctrica da Argentina. Disponível em: <www.energia3.mecon.gov.ar>. Acesso em [2009].

SUPERELE - Superintendencia de Electricidad de Bolivia. Disponível em: <www.superele.gov.bo>. Acesso em [2009].

URSEA -Unidad reguladora de servicios de energía y agua do Uruguay. Disponível em: <www.ursea.gub.uy>. Acesso em [2009].

WEC - World Energy Council: Survey of Energy Resources 2004.

VI

DADOS DOS AUTORES

14

DADOS DOS AUTORES E DO CONSELHO EDITORIAL

ALONSO, Christian Gonçalves. Doutor, mestre e graduado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá – UEM. Atualmente é bolsista de Pós-Doutorado PNPD-2009 (CAPES) e desenvolve pesquisa em nanopartículas e tecnologia supercrítica.
E-mail:alonsocg@hotmail.com .... p. 183

AMARANTE, Odilon Antônio Camargo do. Engenheiro Aeronáutico pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA – São Paulo, atualmente é Sócio-Diretor da Camargo Schubert Engenheiros Associados Ltda.
E-mail: odilon@camargo-schubert.com .... p. 209

ANUNCIAÇÃO, Sérgio Moreira da. Engenheiro Eletricista pela Associação Educacional Veiga de Almeida – AEVA RJ, é pós-graduado em Planejamento, Operação e Comercialização na Indústria de Energia Elétrica pela UFPR /CEHPAR. Engenheiro Eletricista Sênior da Coordenação de Pesquisa e Desenvolvimento – DEN/CPQ da Copel.
E-mail: anunciac@copel.com .... p. 209

BARISON, Andersson. Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos, mestre e graduado em Química com atribuições tecnológicas pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS. Atualmente é Professor Adjunto I e pesquisador do Departamento de Química da UFPR.
E-mail: andernmr@ufpr.br .... p. 115

BECKER, Alexandre Guilherme. Mestre em Ciências Veterinárias pela UFPR, graduado em Ciências Biológicas pela Universidade da Região de Joinvile – UNIVILLE – Santa Catarina, atualmente é pesquisador do Grupo Integrado de Aquicultura e Estudos Ambientais da Universidade Federal do Paraná - GIA UFPR e responsável pelo Laboratório de Pesquisa com Organismos Aquáticos – LAPOA
E-mail: alexandre@gia.org.br .... p. 147

BETINI, Roberto Cesar. Doutor em Engenharia e especialista em Rede de Computadores pela University of Electro-Communications, Tóquio, Japão, especialista em Análise de Sistemas pela Sociedade Paranaense de Ensino a

Informática (SPEI), e graduado em Engenharia Industrial Elétrica pela UTFPR. Trabalhou na NEC Security Systems em Tóquio como engenheiro de sistemas, e como professor titular nos Programas de Pós-Graduação em Informática Aplicada e no Programa de Pós-Graduação em Gestão Urbana da PUC-PR. Também foi professor adjunto no Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação e no Programa de Pós-Graduação em Matemática e Estatística da Universidade Federal do Pará (UFPA). Atualmente é professor associado do Departamento de Eletrotécnica da UTFPR e pesquisador do Núcleo de Pesquisa em Energia: Políticas Públicas, Finanças e Tecnologia (NPEnergia).
E-mail: betini@utfpr.edu.br / rcbetini@terra.com.br ....pp. v e 99

BLESL, Markus. Doutor em Engenharia pela Universidade de Stuttgart, coordenador do Grupo de Pesquisa em Sistemas Energéticos e Análises Técnicas do Departamento de Economia Energética e Análise de Sistemas (ESA). IER - Institut fur Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung / Institute of Energy Economics and the Rational Use of Energy da Universidade de Stuttgart, Alemanha
E-mail: Markus.Blesl@ier.uni-stuttgart.de .... p. 221

CANESCHI, Ana Lívia. Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Viçosa - UFV MG .... p. 137

CANTÃO, Mauricio Pereira. Doutor, mestre e graduado em Física pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Pesquisa novas tecnologias de produção de energia com foco na produção de hidrogênio e uso em células a combustível. Atuou no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, à época do desenvolvimento deste trabalho. Atualmente é professor adjunto da Universidade Tuiuti do Paraná (UTP).
E-mail: mpcantao@gmail.com .... p. 183

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira. Doutora e mestre em Ciências Florestal e Engenheira Florestal, todos pela UFV MG. Atualmente é Professora Adjunta da UFV MG e coordenadora do Grupo Temático de Carvão Vegetal - SIF/DEF/UFV MG
E-mail: cassiacarneiro@ufv.br... p. 137

CASTAGNA, Annemarlen Gehrke. Doutoranda no Instituto de Economia Energética e Uso Racional de Energia (IER) da Universidade de Stuttgart – Alemanha, mestre em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Engenheira Eletricista pela Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Atualmente é professora do Departamento Acadêmico de Eletrotécnica da UTFPR, e pesquisadora do Núcleo de Pesquisa em Energia: Políticas Públicas, Finanças e Tecnologia – NPEnergia (Copel/UTFPR).
E-mail: gehrke@utfpr.edu.br... p. 221

COIMBRA, Jane Sélia dos Reis. Pós-doutora em Engenharia Química e doutora em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas –

UNICAMP SP em co-tutela com o Institut fuer Enzy-metechnologie-IET-IBT, Heinrich-Heine-Universität, Dusseldorf-Juelich – Alemanha, mestre em Engenharia de Alimentos pela Universidade UNICAMP SP, graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Atualmente é Professora Associada II da UFV – MG.
E-mail: jcoimbra@ufv.br .... p. 137

DORWEILER, Roger Paul. Mestre em Métodos Numéricos em Engenharia pela UFPR e graduado em Engenharia Aeronáutica e Astronáutica pela Universidade Técnica de Berlim, foi pesquisador do LACTEC.
E-mail: dorweiler@lactec.org.br.. p. 209

FERNANDES-MACHADO, Nádia Regina Camargo. Doutora e mestre (COPPE/UFRJ) e graduada em Engenharia Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Atualmente é professora da UEM e desenvolve pesquisa em produção de hidrogênio por reforma do etanol, catálise ambiental e síntese de zeólitas para uso em catálise e purificação de efluentes.
E-mail: nadia@deq.uem.br .... p. 183

FURTADO, Andréia Cristina. Doutora (UEM) mestre e graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Desenvolve pesquisa em síntese e avaliação de catalisadores, produção de hidrogênio por reforma do etanol com vapor d'água e reforma oxidativa de etanol.
E-mail: andreiaf26@yahoo.com.br.. p. 183

GULES, Roger. Doutor, mestre (UFSC) e graduado em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Santa Maria UFSM. Atualmente é Professor Adjunto da UTFPR e desenvolve pesquisas nas áreas de Eletrônica de Potência e fontes alternativas de energia.
E-mail: rgules@gmail.com .... p. 27

LEVY, Noel Massinhan. Doutor em Química Bioinorgânica pela UFSC, licenciado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC PR. Atuou como Gerente da Coordenação de Energias Renováveis – DEN/CER da Copel e atualmente é pesquisador do NPEnergia.
E-mail: noel@copel.com / leon_78@terra.com.br................................ pp. iii, 45, 63

LUZ JÚNIOR, Luiz Fernando de Lima. Doutor em Engenharia Química pela Unicamp - SP, graduado em Engenheira Química pela UFPR, atualmente é Professor Associado I do Departamento de Engenharia Química da UFPR; Chefe do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos – CEPPA – UFPR e pesquisador na área de desenvolvimento de processos químicos e bioquímicos.
E-mail: luzjr@ufpr.br... p. 147

MOYA, Lilian Machado. Pós-doutoranda em Engenharia Mecânica e doutora em Engenharia Mecânica pela UFPR, possui mestrado em Engenharia Mecânica e de

Materiais e graduação em Tecnologia em Química Ambiental pela UTFPR. Atualmente é a pesquisadora responsável pela articulação do projeto Rotas Estratégicas para o Futuro da Indústria Paranaense-Setor de Energia dos Observatórios SESI / SENAI / IEL, e pesquisadora do Núcleo de Pesquisa em Energia: Políticas Públicas, Finanças e Tecnologia (NPEnergia).
E-mail: lilian.makishi@fiepr.org.br .... p. ii

MARIANO, André Bellin. Doutor em Ciências Bioquímica, graduado em Farmácia com Habilitação em Análises Clínicas e Indústria pela UFPR, Pesquisador e Gerente de Projetos do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável do Departamento de Engenharia Mecânica - NPDEAS da UFPR. Também é Professor Adjunto da UTP na área de Tecnologias Limpas e Biocombustíveis e Práticas Industriais.
E-mail: andrebmariano@gmail.com.. p. 147

MAROZINSKI, Paulo Raffael. Graduando em Engenharia Mecânica na Universidade Positivo – UP e técnico em Eletrotécnica pela UTFPR. Atualmente é Técnico em Energias Renováveis da DEN/CER da Copel, onde participa dos projetos de energia eólica, biomassa para uso energético, aquecimento solar, biodiesel e poliduto para etanol.
E-mail: paulo.marozinski@copel.com.. p. 45

MARTINS, Marcio Arêdes. Doutor em Engenharia Mecânica, mestre e graduado em Engenharia Química pela UFMG. Atualmente é Professor Adjunto II da UFV MG e atua como pesquisador na área de Engenharia Agrícola, com ênfase em Armazenamento de Produtos Agrícolas e Energia, transferência de calor e de massa em grãos armazenados, modelagem computacional CFD, extração de óleos vegetais e produção de biodiesel e incineração de resíduos de alta periculosidade.
E-mail: aredes@ufv.br... p. 137

MITCHELL, David Alexander. Doutor em Biotecnologia, graduado em Bachelor of Science com honra em Microbiologia e especialista em Educação Nível Superior pela University of Queensland da Austrália – UQ. Atualmente é Professor Titular do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFPR
E-mail: davidmitchell@ufpr.br .... p. 147

MONTEGGIA, Luiz Olinto. Doutor em Engenharia de Meio Ambiente - Universidade de Newcastle, mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Engenheiro Civil e Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Atualmente é Professor Adjunto da UFRGS.
E-mail: montegia@iph.ufrgs.br... p. 11

NDIAYE, Papa Matar. Doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (2004), mestre em Engenharia Química e graduado em Engenharia Química (1999) pela UFRJ. Atualmente é Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da UFPR.

E-mail: papa@ufpr.br .... p. 163

NOSEDA, Miguel Daniel. Doutor em (Ciências) Bioquímica pela UFPR, é graduado em Ciências Biológicas pela Universidad de Buenos Aires - UBA, e atualmente é Professor Adjunto II do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFPR.
E-mail: mdn@ufpr.br .... p. 147

PARECY, Emerson. Graduado em Engenharia Mecânica pela UFSC, atualmente é Engenheiro de Desenvolvimento da Camargo Schubert Engenharia Eólica (até jan. 2010).
E-mail: emerson@camargo-schubert.com .... p. 209

PEREIRA JUNIOR, Amaro Olimpio. Doutor e mestre em Planejamento Energético pelo PPE / COPPE / UFRJ, é graduado em Economia pela Universidade Federal Fluminense (UFF) e trabalhou no departamento financeiro do Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro. Também foi professor de Economia na Universidade Cândido Mendes (UCAM) em Nova Friburgo – RJ; pesquisador no Centro de Estudos Integrados sobre Meio Ambiente e Mudanças Climáticas - Centro Clima / COPPE / UFRJ e no Centre International pour l'Environnement et le Développement (CIRED), Paris, França, e consultor técnico da Superintendência de Geração da EPE. Atualmente é professor adjunto do PPE / COPPE / UFRJ.
E-mail: amaro@ppe.ufrj.br .... p. ii

PEREIRA, Thulio Cícero Guimarães. Pós-Doutor em Planejamento Energético pelo PPE/Coppe/UFRJ, doutor em Sociologia Política pela UFSC, mestre em Educação (PUC PR), especialista em Finanças pela EAESP / FGV SP e bacharel em Ciências Contábeis pela AELIS SP. Atualmente é Analista Econômico-Financeiro Sênior da Copel, Professor Adjunto III do Departamento Acadêmico de Gestão e Economia – DAGEE da UTFPR e coordenador do NPEnergia.
E-mail: thulio.pereira@copel.com thulio.pereira@utfpr.edu.br ......pp. iii, 1, 83, 45

PITARELO, Ana Paula. Doutoranda e mestre pela UFPR, e licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE.
E-mail: anapitarelo@gmail.com p.163

PROCOPIAK, Luiz Alberto Jorge. Mestre em Engenharia Mecânica pela UFSC é graduado em Engenharia Mecânica pelo Centro Universitário da FEI SP. Atualmente é pesquisador no LACTEC.
E-mail: procopiak@lactec.org.br .... p. 209

RAMOS, Luiz Pereira. Doutor em Filosofia (Ph.D.) pela Ottawa-Carleton Institute of Biology da University of Ottawa, Canadá, mestre em Ciências (Bioquímica) pelo Departamento de Bioquímica da UFPR, é bacharel e licenciado em Química pela PUC PR. Atualmente, é Professor Associado do Departamento de Química da UFPR e coordenador do Programa de Pós-graduação em Química da mesma instituição.

E-mail: luiz.ramos@ufpr.br / lramos@quimica.ufpr.br .... pp. iii, 163

RIBEIRO, Maria de Fátima dos Santos. Doutora em Fitotecnia pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e graduada em Engenheira Agronômica pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq) da Universidade de São Paulo (USP). Atualmente é pesquisadora na área de Fitotecnia e do Programa Agroenergia do Iapar.
E-mail: fatima_ribeiro@iapar.br .... p. ii

RIZZO-DOMINGUES, Roberta Carolina Pelissari. Doutora, mestre e graduada em Engenheira Química pela UEM. Atualmente é bolsista de Pós-Doutorado PNPD (CNPq) no LACTEC e desenvolve pesquisa em produção de hidrogênio por reforma de álcoois, estudo cinético e desenvolvimento de catalisadores.
E-mail: roberta.domingues@lactec.org.br .... p. 183

ROMANELI, Eduardo Félix Ribeiro. Doutor, mestre e graduado em Engenharia Elétrica pela UFSC, atualmente é Professor Adjunto IV da UTFPR e coordenador do curso de Engenharia de Controle e Automação. Desenvolve pesquisas na área de Engenharia Elétrica, com ênfase em Eletrônica Industrial, atuando principalmente nos seguintes temas: eletrônica de potência, inversores, conversores cc - cc e alta eficiência.
E-mail: eduardo.romaneli@gmail.com .... p. 27

SANTOS, Silmara Bispo dos. Doutoranda e mestre em Engenharia Agrícola pela UFV – MG, é graduada em Engenharia Agrícola pela UNIOESTE.
E-mail: silmara.santos@ufv.br .... p. 137

SANTOS, Walter Meneghette dos. Possui graduação em Engenharia Elétrica pela UTFPR, especialização em Eletrônica de Potência pela UTFPR. Atualmente é aluno de mestrado em Engenharia Elétrica e trabalha como Engenheiro de Desenvolvimento da NHS Sistemas Eletrônicos Ltda
E-mail: wmeneghette@gmail.com. .... p. 27

SCHULTZ, Dario Jackson. Especialista em Energia Eólica pelo Instituto Alemão de Energia Eólica – DEWI, pós-graduado em Engenharia Hidráulica pela UFPR / CEHPAR, e graduado em Engenharia Elétrica pela UTFPR. Atualmente é Engenheiro Eletricista Consultor na DEN/CER da Copel.
E-mail: dario@copel.com .... p. 209

SILVA, Caroline Werner Pereira da. Doutoranda em Química pela UFPR, possui mestrado e graduação em Química, também pela UFPR.
E-mail: carolwps@ufpr.br.. p. 115

SILVA, Dimas Agostinho da. Doutor em Engenharia Florestal pela UFPR, mestre em Ciências Florestais pela Universidade de São Paulo e graduado em Engenharia Florestal pela UFV MG. Foi Pesquisador Titular do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, INPA. Atualmente é Professor Adjunto do

Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal - Setor de Ciências Agrárias da UFPR.
E-mail: dimass@ufpr.br ....p.iii

SILVA, Fabiano de Jesus Lima da. Pós-graduado em Métodos Numéricos em Engenharia pela UFPR e graduado em Engenharia Aeronáutica pelo ITA. Atualmente é Engenheiro de Desenvolvimento da Camargo Schubert Engenheiros Associados Ltda.
E-mail: fabiano@camargo-schubert.com .... p. 209

SOARES, Antonio Luiz. Graduado em Engenharia Mecânica pela UFPR, e pesquisador do NPEnergia (Copel/UTFPR). Atuou como Engenheiro de Planejamento da DEN/CER da Copel nas pesquisas com biomassa para fins energéticos.
E-mail: toni.lsoares@hotmail.com .... p. 45

SOARES, Diniara. Mestre em (Ciências) Bioquímica, é graduada em Engenheira Química e Doutoranda em (Ciências) Bioquímica pela UFPR
E-mail: diniara@yahoo.com.br... p. 147

SOUZA, Marcelo Lima de. Técnico em Edificações pela Escola Técnica Federal do Espírito Santo – ETFES, atualmente é Técnico Especializado em Edificações da Copel.
E-mail: marcelo.lima@copel.com .... p. 209

SOUZA, Richardson de. Especialista em Engenharia da Produção pela UFSC, e em Sistemas de Informações Computacionais pela PUC PR, é graduado em Engenharia Agronômica pela UFPR. Atualmente é coordenador do Programa Paranaense de Bioenergia da Secretaria de Esta
E-mail: richards@pr.gov.br / richsouza@smab.curitiba.pr.gov.br. .... p. 45

SZCZERBOWSKI, Danielle. Bacharel em Química pela UFPR, atualmente é mestranda do Programa de Pós-graduação em Química da UFPR.
E-mail: daniszcz@yahoo.com.br .... p. 163

TREVISAN, Viviane. Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas - IPH da UFRGS, é mestre em Biotecnologia e Engenheira Química pela Universidade de Caxias do Sul – UCS.
E-mail: viviane.trevisan@ufrgs.br .... p. 11

VARGAS, José Viriato Coelho. Doutor em Engenharia Mecânica pela Duke University – DU, EUA e graduado em Engenharia Mecânica e Automóveis pelo Instituto Militar de Engenharia – IME. Atualmente é Professor Associado II e coordenador do Grupo de Energia e Ciências Térmicas da UFPR.
E-mail: jvargas@demec.ufpr.br... pp. iii, 147

WYPYCH, Fernando. Pós-doutor pelo Instituto Federal de Tecnologia da Suíça –

Zurique, doutor em Química Analítica Inorgânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC RJ / Universidade Técnica de Berlim - Alemanha, mestre em Química Analítica Inorgânica pela PUC RJ, químico com atribuição Tecnológica pela UFPR. Atualmente é Professor Associado III e pesquisador do Departamento de Química da – UFPR e Coordenador do Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES (UFPR).
E-mail: wypych@ufpr.br / wypych@quimica.ufpr.br.................................... p. 115

ZANDONÁ FILHO, Arion. Pós-doutor em Química, doutor em Processos Biotecnológicos pela UFPR, mestre em Tecnologia de Alimentos pela UFPR (1988), bacharel e Licenciado em Química pela PUC PR. Atualmente, atua como Diretor Técnico das empresas Econsult - Bioprocessos Ambientais Ltda e Biotec Bioprocessos Ltda. Também é Professor Adjunto da UTP.
E-mail: arion@quimica.ufpr.br .... p. 163

ZATTA, Leandro. Doutorando em Química pela UFPR, é mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UFPR e Químico pela Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO PR.
E-mail: lezatta@hotmail.com .... p. 115

VII

ABSTRACTS

15

ABSTRACTS

2. Hydrogen production from swine effluent and its energy power estimate

Viviane Trevisan & Luiz Olinto Monteggia

The residues from swine creations have high concentration of organic matter and can be used to biogas production, composed for methane, carbonic gas, hydrogen, etc. The hydrogen produced can be used as energy source. In this work the effect of pH and temperature in acidogenic phase had been analyzed for the optimization of hydrogen production from effluent of swine creation, using two stages anaerobic reactors, one acidogenic reactor and another methanogenic reactor, moreover, was estimate the biogas energy produced in booth reactors. In the acidogênic reactor was tested pHs of the 5,0 and 6,0 and temperatures: environmental, 35ºC and 55ºC. The highest hydrogen concentration in biogas was of 21,3%, for pH 5,0 and temperature of 35ºC. The hydrogen presence in biogas conferred 6% more energy power, than biogas without hydrogen. .... p. 11

Keywords: hydrogen, swine creations, biomass, energy power.

3. The experiment of UTFPR in developing static converters used in the connection of PV modules at line grid

Roger Gules, Eduardo F. R. Romaneli & Walter Meneghette dos Santos

This paper presents a research developed at Federal University of Technology – Paraná (UTFPR) based on distributed energy generation through the connection of photovoltaic panels at line grid using static converters. The research focuses on standalone, multi stage or single stage electronic converters able to fulfill different levels of technologic requirements. Literature review and partial results are presented. .... p. 27

Keywords: distributed energy generation, static converter, power electronics, photovoltaic module, line grid.

4. Parana biodiesel project

Thulio Cícero Guimarães Pereira, Antonio Luiz Soares, Noel Massinhan Levy, Paulo Raffael Marozinski, F. J. A. de Oliveira & Richardson de Souza.

This paper presents the main results of surveys conducted under the Parana Biodiesel Project, sponsored by the State Government and developed by the working group. Led by the Companhia Paranaense de Energia - Copel, the project aims to research, develop and deploy units of biodiesel production, to be managed in partnership with cooperatives of small farmers in the Southwest of Paraná. Initially, the article presents the definitions of the project and a brief history. Following, it presents the methodology used in the studies, and the major structural features of the project. Then it presents the main results achieved until July 2009. Basically the project will be deployed in an agro-industrial complex to be formed by the cooperatives of the region, which will operate, produce and market the products produced in factories that comprises the complex. The resulting biodiesel is intended for the consumption of small farmers. Copel understands that this project is an opportunity to learn about a new growing business of energy, disputed by national and international energy companies, for the use of biomass as a renewable energy source. For the company this is also a good opportunity to increase their integration with the agro-business, the main economic activity of the state, and implement the company's synergy with an important social segment - the small farmers... p. 45

Keywords: biodiesel, small farmers, animal food, cooperative.

5. Methodology for mass balance calculation, and environmental viability in order to implement a productive array in a familiar agriculture cooperative system

Noel Massinhan Levy & F. J. A. de Oliveira

Micro-plants to produce biodiesel from oilseeds can be implemented with minimal environmental impacts. They must be installed near the fields where the grains will be produced, and located in urban areas where a FACS is present. The first one will start to process about 35 t/day of soybean grains, and will can change to other oilseed depending on the type of field production, to obtain 5.000 liters/day of biodiesel. The biodiesel produced will be used to agricultural fuel, rural machinery in the area nearby the plant, and trucks used for transportation of goods related with local agriculture and rural activity. The amount of oilseeds required by each micro-plant will be obtained from a crop area of 11,7 ha of soybean per each diary biodiesel production, considering a 3.000 kg/ha productivity. The triglycerides will be hydrolyzed to the fatty acids and will suffer an heterogeneous catalyzed esterification with methanol or ethanol to produce biodiesel and pharmacological glycerol. The meal remaining after extraction of oil from the grains will be utilized

for animal foods industrialization. The emission reductions will arise from switching from a fossil fuel to a biofuel.. p. 63

Keywords: biodiesel, mass balance, environmental viability, animal food, oil extraction.

6. Parana biodiesel project: economic and financial analysis for small biodiesel plants in cooperative of family farmers

Thulio Cícero Guimarães Pereira

This issue presents the results and some conclusions of the economic and financial analysis of Paraná Biodiesel Project, conducted between August and October 2008 and revised in April / July 2009. Initially, the text provides a brief summary of the project and its history, some details of the methodology and data sources that were used. Following shows the results of the analysis, some conclusions and recommendations for the development and implementation of the project, and suggestions for improvement of public policies for the biodiesel programs from federal and state levels...83

Keywords: biodiesel, industrial cost, finance, vegetable oil, soybean, soya meal, public policies.

7. Metahalloysite activated with phosphoric acid as catalyst in the methylic esterification reaction of lauric acid.

Leandro Zatta, Fabio da Silva Lisboa, José Eduardo F. da Costa Gardolinski, Wido Herwig Schreiner & Fernando Wypych

Halloysite was subjected to a thermal treatment at 600 ºC and the resultant metahalloysite was reacted with 4 mol.L-1 phosphoric acid, at 100 ºC over 4 hours. The catalyst obtained was characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray fluorescence (XRF) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). The esterification reactions were performed with different molar ratios (methanol:lauric acid) and catalyst concentration, over 2 hours and temperature of 160 ºC. The activated halloysite showed a conversion up to 92.83%, which is higher than that obtained by thermal conversion under the same reaction conditions. This qualifies the material as a low cost heterogeneous catalyst for esterification reactions of fatty acids for biodiesel production or other products of industrial interest... p. 83

Keywords: biodiesel, esterification, lauric acid, metahalloysite

8. Temperature effect in oil extraction rates of jatropha seeds using etanol

Silmara Bispo dos Santos, Marcio Arêdes Martins, Ana Lívia Caneschi, Jane Sélia dos Reis & Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

Keywords: jathopha curcas l., biodiesel, ethanol.

9. Methodologies for biomass recovery and lipids extraction from marine microalgae

Diniara Soares, David Alexander Mitchell, Miguel Daniel Noseda, Alexandre Guilherme Becker, Luiz Fernando de Lima Luz Júnior, José Viriato Coelho Vargas & André Bellin Mariano

Keywords: microalgae, lipid, flocculation, biomass recovery, phaeodactylum tricornutum.

10. Effect of phosphoric catalysis on the steam pre-treatment and enzymatic hydrolysis of cane bagasse

Ana Paula Pitarelo, Arion Zandoná Filho, Danielle Szczerbowski & Luiz Pereira Ramos

This work was developed to produce highly accessible substrates for enzymatic hydrolysis from industrial samples of sugar cane bagasse. Pretreatment was carried out by high pressure steaming under different conditions (195-210ºC, 4-8min), before and after impregnation of bagasse fibers (50 wt% moisture content) with 38 mg/g (dry basis) of phosphoric acid (H3PO4). H3PO4 catalysis at 210°C for 4min provided the highest recovery yields of cell wall polysaccharides (93% of cellulose and 98% of hemicelluloses) in relation to the chemical composition of the original bagasse fibers. Steam explosion of acid-impregnated bagasse fibers resulted in the most accessible substrates for hydrolysis as well. Nearly 80% of the cellulose component found in waterwashed steam-treated fibers was hydrolyzed to soluble sugars in only 8h of incubation with a mixture of Celluclast 1.5L FG and Novozym 188 with a final activity of 15FPU/g. In general, the association of phosphoric acid with high pressure steaming not only resulted in an almost quantitative recovery of polysaccharides in steam-treated fractions but also produced fibers that are highly amenable to enzymatic hydrolysis. These findings represent a substantial addition to the present knowledge about pretreatment and hydrolysis of cane bagasse for bioethanol production.. p.163

Keywords: sugarcane bagasse, steam explosion, phosphoric acid, enzymatic hydrolysis.

11. Development of catalyst for steam ethanol reforming reaction

Mauricio P. Cantão, N. R. C. Fernandes-Machado, R. C. Rizzo-Domingues, C. G. Alonso & A. C. Furtado

Ethanol can be used as hydrogen source for fuel cells with the advantages of being a renewable fuel with large distribution network. But there is no specific catalyst for ethanol reforming reaction and C-C bond turns difficult the use of commercial catalysts due to fast deactivation and production of undesirable by products. In this work we present new materials for ethanol catalytic reforming, some of them with good potential for use in reforming reactors. Project equation and reactor dimensions were determined from reaction kinetic analysis, aiming hydrogen production to feed a 2 kW fuel cell plant. .... p. 183

Keywords: fuel cells, ethanol reforming.

12. Wind energy resource atlas of State of Parana, Brazil: revising the 1999 results with new measurements and mesoscale modeling.

Dario J. Schultz, Marcelo L. de Souza, Sérgio M. da Anunciação, Odilon A. C. Amarante, Fabiano J. L. Silva, Emerson Parecy, Luiz A. J. Procopiak, Roger P. Dorweiler

A revision of the Wind Resource Map of State of Paraná has been accomplished, comparing the results published by the local utility COPEL in 1999, called "VENTAR Project" and which was based on a monitoring campaign using 25 measuring masts and a mass-consistent model, with a recent evaluation employing a new methodology comprising calibrated wind measurement equipment in masts with 50-100 meters height, high resolution terrain models and mesoscale modeling. This paper presents an analysis on the experience and implementation of new tools for wind mapping, comparing the results... p. 209

Keywords: wind mapa, mesoscale, wind potential, wind atlas.

13. Investments strategies for the electricity system in South America

Annemarlen Gehrke Castagna & Markus Blesl

Different investment strategies for the electricity market at long term will be analyzed with a regionalised energy system model:The Integrated MARKAL - EFOM System - TIMES. The model represents the 10 countries participants of the Comisión Regional Energy Integration - CIER, with their respective electricity generation structure, demand divided into sectors, potential use of renewable energy sources, gas and electricity interconnections, as well, possibilities of interconnections within and among the countries. As results are presented the future electricity capacity by energy carriers used and the investments necessaries to expand the electric system in different scenarios such, maintaining the level of greenhouse gas greenhouse using stable or at least 75% of electricity generation using renewable energy sources... p. 221

Keywords: Electricity Market, Energy planning, system models, renewable energy, energy integration in South America

VIII

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL